# WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

# INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C07D 207/38, A01N 43/90, 43/48, 43/08, 43/10, 43/36, 43/38, 43/86, 43/16, 45/02, 35/06, C07D 491/10, 209/96, 401/12, 307/94

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/43649

A1 (43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

2. September 1999 (02.09.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/01029

(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Februar 1999 (17.02.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 08 261.4

27. Februar 1998 (27.02.98)

DE |

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LIEB, Folker [DE/DE];
Alfred-Kubin-Strasse 1, D-51375 Leverkusen (DE).
FISCHER, Reiner [DE/DE]; Nelly-Sachs-Strasse 23,
D-40789 Monheim (DE). GRAFF, Alan [DE/DE]; Gerstenkamp 19, D-51061 Köln (DE). SCHNEIDER, Udo
[DE/DE]; Moltkestrasse 12, D-51373 Leverkusen (DE).
BRETSCHNEIDER, Thomas [DE/DE]; Talstrasse 29b,
D-53797 Lohmar (DE). ERDELEN, Christoph [DE/DE];
Unterbüscherhof 15, D-42799 Leichlingen (DE). ANDERSCH, Wolfram [DE/DE]; Schlodderdicherweg 77, D-51469
Bergisch Gladbach (DE). DREWES, Mark-Wilhelm
[DE/DE]; Goethestrasse 38, D-40764 Langenfeld (DE).

DOLLINGER, Markus [DE/US]; 13210 Knox, Overland Park, KS 66213 (US). WETCHOLOWSKY, Ingo [DE/BR]; Rua Avare, 500, Cond. Estancia Marambaia, CEP-13280-000 Vinhedo, SP (BR). MYERS, Randy, Allen [US/DE]; Heltorfer Mark 47, D-40489 Düsseldorf (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

- (54) Title: ARYLPHENYL-SUBSTITUTED CYCLIC KETO-ENOLS
- (54) Bezeichnung: ARYLPHENYLSUBSTITUIERTE CYCLISCHE KETOENOLE

#### (57) Abstract

The invention relates to new arylphenyl-substituted cyclic keto-enols of the formula (I), where X is halogen, alkyl, alkoxy, alkenyloxy, alkylthio, alkyl sulfinyl, alkyl sulfonyl, halogen alkyl, halogen alkoxy, halogen alkenyloxy, nitro, cyano, or a phenyl, phenoxy, phenylthio, phenylalkoxy or phenylalkylthio which each can possibly be substituted; Y is a cycloalkyl, aryl or hetaryl which each can possibly be substituted; Z is hydrogen, halogen, alkyl, alkoxy, alkenyloxy, halogen alkyl, halogen alkoxy, halogen alkenyloxy, nitro or cyano; and CKE is one of groups (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 or 8), where A, B, D, G and Q¹ to Q⁶ have the meanings given in the description. The invention also relates to several method for producing the above cyclic keto-enols and their use as pesticides and herbicides.

#### (57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue arylphenylsubstituierte cyclische Ketoenole der Formel (I), in welcher X für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylalkoxy oder Phenylalkylthio steht; Y für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Aryl

oder Hetaryl steht; Z für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano steht; CKE für eine der Gruppen (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8) steht, worin A, B, D, G und Q<sup>1</sup> bis Q<sup>6</sup> die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Turkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	ΙT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
СН	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 99/43649 PCT/EP99/01029

#### Arylphenylsubstituierte cyclische Ketoenole

Die vorliegende Erfindung betrifft neue arylphenylsubstituierte cyclische Ketoenole, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide.

Von 3-Acyl-pyrrolidin-2,4-dionen sind pharmazeutische Eigenschaften vorbeschrieben (S. Suzuki et al. Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Weiterhin wurden N-Phenylpyrrolidin-2,4-dione von R. Schmierer und H. Mildenberger (Liebigs Ann. Chem. 1985, 1095) synthetisiert. Eine biologische Wirksamkeit dieser Verbindungen wurde nicht beschrieben.

In EP-A-0 262 399 und GB-A-2 266 888 werden ähnlich strukturierte Verbindungen (3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione) offenbart, von denen jedoch keine herbizide, insektizide oder akarizide Wirkung bekannt geworden ist. Bekannt mit herbizider, insektizider oder akarizider Wirkung sind unsubstituierte, bicyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-355 599 und EP-415 211) sowie substituierte monocyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-377 893 und EP-442 077).

20

25

30

5

10

15

Weiterhin bekannt sind polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-442 073) sowie 1H-Arylpyrrolidin-dion-Derivate (EP-456 063, EP-521 334, EP-596 298, EP-613 884, EP-613 885, WO 94/01 997, WO 95/26 954, WO 95/20 572, EP-A-0 668 267, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243 und WO 97/36 868, WO 98/05 638).

Es ist bekannt, daß bestimmte substituierte  $\Delta^3$ -Dihydrofuran-2-on-Derivate herbizide Eigenschaften besitzen (vgl. DE-A-4 014 420). Die Synthese der als Ausgangsverbindungen verwendeten Tetronsäurederivate (wie z.B. 3-(2-Methyl-phenyl)-4-hydroxy-5-(4-fluorphenyl)- $\Delta^3$ -dihydrofuranon-(2)) ist ebenfalls in DE-A-4 014 420 beschrieben. Ähnlich strukturierte Verbindungen ohne Angabe einer insektiziden

5

10

15

20

25

30

und/oder akariziden Wirksamkeit sind aus der Publikation Campbell et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1985, (8) 1567-76 bekannt. Weiterhin sind 3-Aryl- $\Delta^3$ -dihydrofuranon-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften aus EP-A-528 156, EP-A-0 647 637, WO 95/26 345, WO 96/20 196, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243 und WO 97/36 868, WO 98/05 638 bekannt. Auch 3-Aryl- $\Delta^3$ -dihydrothiphen-on-Derivate sind bekannt (WO 95/26 345, 96/25 395, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 98/05 638).

Aus der Literatur sind ferner bestimmte 3H-Pyrazol-3-on-Derivate, wie beispiels-weise 1,2-Diethyl-1,2-dihydro-5-hydroxy-4-phenyl-3H-pyrazol-3-on oder {[5-Oxo-1,2-diphenyl-4-(p-sulfophenyl)-3-pyrazolin-3-yl]-oxy}-dinatriumsalz oder p-(3-Hydroxy-5-oxo-1,2-diphenyl-3-pyrazolin-4-yl)-benzolsulfonsäure bekannt (vgl. J. Heterocycl. Chem., 25(5), 1301-1305, 1988 oder J. Heterocycl. Chem., 25(5), 1307-1310, 1988 oder Zh. Obshch. Khim., 34(7), 2397-2402, 1964). Eine biologische Wirkung dieser Verbindungen wird aber nicht beschrieben.

Weiterhin ist bekannt, daß das Trinatriumsalz der 4,4',4"-(5-Hydroxy-3-oxo-1H-pyrazol-1,2,4(3H)-triyl)-tris-benzolsulfonsäure pharmakologische Eigenschaften besitzt (vgl. Farmakol. Toksikol. (Moscow), 38(2), 180-186, 1976). Seine Verwendung im Pflanzenschutz ist aber nicht bekannt.

Außerdem sind in EP-508 126 und in WO 92/16 510, WO 96/21 652 4-Aryl-pyrazolidin-3,5-dion-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften beschrieben. Zudem wurden 4-Arylpyrazolidine bekannt, von denen fungizide Eigenschaften beschrieben wurden (WO 96/36 229, WO 96/36 615, WO 96/36 616, WO 96/36 633).

Bestimmte, im Phenylring unsubstituierte Phenyl-pyron-Derivate sind bereits bekannt geworden (vgl. A.M. Chirazi, T. Kappe und E. Ziegler, Arch. Pharm. 309, 558 (1976) und K.-H. Boltze und K. Heidenbluth, Chem. Ber. <u>91</u>, 2849), wobei für diese Verbindungen eine mögliche Verwendbarkeit als Schädlingsbekämpfungs-

mittel nicht angegeben wird. Im Phenylring substituierte Phenyl-pyron-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften sind in EP-A-588 137, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/16 436, WO 97/19 941 und WO 97/36 868, WO 98/05 638 beschrieben.

5

10

Bestimmte, im Phenylring unsubstituierte 5-Phenyl-1,3-thiazin-Derivate sind bereits bekannt geworden (vgl. E. Ziegler und E. Steiner, Monatsh. 95, 147 (1964), R. Ketcham, T. Kappe und E. Ziegler, J. Heterocycl. Chem. 10, 223 (1973)), wobei für diese Verbindungen eine mögliche Anwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel nicht angegeben wird. Im Phenylring substituierte 5-Phenyl-1,3-thiazin-Derivate mit herbizider, akarizider und insektizider Wirkung sind in WO 94/14 785, WO 96/02 539, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/02 243, WO 97/36 868 beschrieben.

15

20

25

30

Es ist bekannt, daß bestimmte substituierte 2-Arylcyclopentandione herbizide und akarizide Eigenschaften besitzen (vgl. z.B. US-4 283 348; 4 338 122; 4 436 666; 4 526 723; 4 551 547; 4 632 698; WO 96/01 798; WO 96/03 366 sowie WO 97/14 667). Außerdem sind ähnlich substituierte Verbindungen bekannt; 3-Hydroxy-5,5-dimethyl-2-phenylcyclopent-2-en-1-on aus der Publikation Micklefield et al., Tetrahedron, (1992), 7519-26 sowie der Naturstoff Involutin (-)-cis-5-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,4-dihydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)-cyclopent-2-en-one aus der Publikation Edwards et al., J. Chem. Soc. S, (1967), 405-9. Eine insektizide oder akarizide Wirkung wird nicht beschrieben. Außerdem ist 2-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,3-indandion aus der Publikation J. Economic Entomology, 66, (1973), 584 und der Offenlegungsschrift DE-2 361 084 bekannt, mit Angabe von herbiziden und akariziden Wirkungen.

Es ist bekannt, daß bestimmte substituierte 2-Arylcyclohexandione herbizide und akarizide Eigenschaften besitzen (US-4 175 135, 4 209 432, 4 256 657, 4 256 658, 4 256 659, 4 257 858, 4 283 348, 4 303 669, 4 351 666, 4 409 153, 4 436 666,

4 526 723, 4 613 617, 4 659 372, DE-2 813 341, sowie Wheeler, T.N., J. Org. Chem. 44, 4906 (1979)).

Die Wirksamkeit und Wirkungsbreite dieser Verbindungen ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und Konzentrationen nicht immer voll zufriedenstellend. Weiterhin ist die Pflanzenverträglichkeit dieser Verbindungen nicht immer ausreichend.

Es wurden nun neue Verbindungen der Formel (I)

10

15

5

in welcher

- X für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylalkoxy oder Phenylalkylthio steht,
- Y für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht,
- Z für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro oder Cyano steht,

CKE für eine der Gruppen

A 
$$Q^1$$
  $Q^2$   $Q^3$   $Q^6$   $Q^6$   $Q^6$   $Q^6$   $Q^8$   $Q^8$   $Q^8$   $Q^8$ 

worin

5

10

- A für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls mindestens ein Ringatom durch ein Heteroatom ersetzt ist, oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl, Arylalkyl oder Hetaryl steht,
- B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht, oder

30

5	A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,
	D für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkyl-
10	thioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eines oder mehrere Ringglieder durch Heteroatome ersetzt sind, Arylalkyl, Aryl, Hetarylalkyl oder Hetaryl steht oder
15	A und D gemeinsam mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein (im Falle CKE = (4) weiteres) Heteroatom enthaltenden, im A,D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen, bzw.
20	A und Q <sup>1</sup> gemeinsam für jeweils gegebenenfalls durch jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Hydroxy, Alkoxy, Alkylthio, Cycloalkyl, Benzyloxy oder Aryl substituiertes Alkandiyl oder Alkendiyl stehen oder
	Q <sup>1</sup> für Wasserstoff oder Alkyl steht,
25	Q <sup>2</sup> , Q <sup>4</sup> , Q <sup>5</sup> und Q <sup>6</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,
	Q <sup>3</sup> für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl (worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist) oder gegebenenfalls sub-

stituiertes Phenyl steht, oder

Q<sup>3</sup> und Q<sup>4</sup> gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,

5

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

- worin
- E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,

15

10

L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

20

 $R^{1}$ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl, in welchem eine oder mehrere Methylengruppen durch Heteroatome ersetzt sein können, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht,

25

R<sup>2</sup> für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

5

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Cycloalkylthio und für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen, und

10

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen Ring stehen.

15

20

Die Verbindungen der Formel (I) können, auch in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische, in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen, die gegebenenfalls in üblicher Art und Weise getrennt werden können. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische, deren Herstellung und Verwendung sowie diese enthaltende Mittel sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Im folgenden wird der Einfachheit halber jedoch stets von Verbindungen der Formel (I) gesprochen, obwohl sowohl die reinen Verbindungen als gegebenenfalls auch Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an isomeren Verbindungen gemeint sein können.

30

25

Unter Einbeziehung der Bedeutungen (1) bis (8) der Gruppe CKE ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-1) bis (I-8):

5 worin

A, B, D, G, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-1-a) bis (I-1-g), wenn CKE für die Gruppe (1) steht,

(I-1-a):

(I-1-c):

(I-1-e):

(I-1-g):

worin

(I-1-d):

(I-1-f):

A, B, D, E, L, M, X, Y, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g)

der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-2-a) bis (I-2-g),
wenn CKE für die Gruppe (2) steht,

### (I-2-b):

$$\begin{array}{c|c}
L \\
II \\
O - C - M - R^2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
A & X \\
O & Z
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
A & X \\
O-SO_2-R^3 \\
X & Y
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & L \\
 & R^4 \\
 & O-P \\
 & X R^5 \\
 & O Z
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
A & & & \\
\hline
A & & & \\
\hline
O & & & \\
\hline
O & Z & & \\
\end{array}$$

(1-2-g):

$$\begin{array}{c|c}
 & L \\
 & R^{1} \\
 & O - C - N \\
 & R^{7} \\$$

worin

A, B, E, L, M, X, Y, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-3-a) bis (I-3-g), wenn CKE für die Gruppe (3) steht,

(I-3-a):

10

(I-3-b):

$$R^1$$
 $A$ 
 $O$ 
 $X$ 
 $Y$ 
 $O$ 
 $Z$ 

- 13 -

$$\begin{array}{c|c}
L \\
II \\
O - C - M - R^2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
A & X \\
S & Z
\end{array}$$

### (I-3-e):

$$\begin{array}{c|c}
 & L \\
 & R^4 \\
 & O-P \\
 & X R^5 \\
 & S & Z
\end{array}$$

### (I-3-g):

$$\begin{array}{c|c}
 & L \\
 & | I \\
 & I \\
 & | I \\
 & I \\
 & | I \\
 & I \\
 & | I \\$$

#### worin

10

A, B, E, L, M, X, Y, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die oben angegebenen Be-5 deutung besitzen.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-4-a) bis (I-4-g), wenn CKE für die Gruppe (4) steht,

### (I-3-d):

$$\begin{array}{c|c}
A & X \\
 & Y \\$$

### (I-3-f):

$$B \xrightarrow{A} X$$
 $S \xrightarrow{O-E} Y$ 

### (I-4-c):

# (I-4-e):

### (I-4-g):

worin

# (I-4-b):

# (I-4-d):

### (I-4-f):

5

10

15

20

25

A, D, E, L, M, X, Y, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Die Verbindungen der Formel (I-5) können in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten G in den zwei isomeren Formen der Formeln (I-5-A) und (I-5-B) vorliegen,

was durch die gestrichelte Linie in der Formel (I-5) zum Ausdruck gebracht werden soll.

Die Verbindungen der Formeln (I-5-A) und (I-5-B) können sowohl als Gemische als auch in Form ihrer reinen Isomeren vorliegen. Gemische der Verbindungen der Formeln (I-5-A) und (I-5-B) lassen sich gegebenenfalls in an sich bekannter Weise durch physikalische Methoden trennen, beispielsweise durch chromatographische Methoden.

Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wird im folgenden jeweils nur eines der möglichen Isomeren aufgeführt. Das schließt nicht aus, daß die Verbindungen gegebenenfalls in Form der Isomerengemische oder in der jeweils anderen isomeren Form vorliegen können.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-5-a) bis (I-5-g), wenn CKE für die Gruppe (5) steht,

(I-5-a):

(I-5-c):

$$R^2-M$$
 $D$ 
 $O$ 
 $X$ 
 $X$ 
 $Z$ 
 $Y$ 

(I-5-e):

(I-5-g):

(I-5-b):

(I-5-d):

$$A \longrightarrow O$$
 $A \longrightarrow O$ 
 $X$ 
 $Z \longrightarrow Y$ 

(I-5-f):

worin

A, D, E, L, M, X, Y, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

5

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-6-a) bis (I-6-g), wenn CKE für die Gruppe (6) steht,

(I-6-a):

(I-6-b):

$$\begin{array}{c}
A \\
> N \\
S \\
> O
\end{array}$$

(I-6-c):

$$\begin{array}{c}
A \\
> = N \\
S \\
> O \\
Z
\end{array}$$

(I-6-d):

$$R^3$$
-SO<sub>2</sub>-O  $X$ 

(I-6-e):

$$\begin{array}{c}
A \\
> = N \\
S \\
> O \\
X \\
R^5 \\
\downarrow II \\
L
\end{array}$$

(I-6-f):

(I-6-g):

$$\begin{array}{c|c}
A \\
S \\
O \\
R^7 - N \\
R^6
\end{array}$$

worin

A, E, L, M, X, Y, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Die Verbindungen der Formel (I-7) können in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten G in den zwei isomeren Formen der Formeln (I-7-A) und (I-7-B) vorliegen,

10

5

was durch die gestrichelte Linie in der Formel (I) zum Ausdruck gebracht werden soll.

Die Verbindungen der Formeln (I-7-A) und (I-7-B) können sowohl als Gemische als auch in Form ihrer reinen Isomeren vorliegen. Gemische der Verbindungen der

5

10

Formeln (I-7-A) und (I-7-B) lassen sich gegebenenfalls durch physikalische Methoden trennen, beispielsweise durch chromatographische Methoden.

Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wird im folgenden jeweils nur eines der möglichen Isomeren aufgeführt. Das schließt nicht aus, daß die Verbindungen gegebenenfalls in Form der Isomerengemische oder in der jeweils anderen isomeren Form vorliegen können.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächlichen Strukturen (I-7-a) bis (I-7-g):

(I-7-a): (I-7-b):

$$A \rightarrow OH \rightarrow X$$
 $Q^1 \rightarrow Q^2 \rightarrow Z$ 

(I-7-c): (I-7-d):

 $A \rightarrow OH \rightarrow X$ 
 $Q^1 \rightarrow Q^2 \rightarrow Z$ 

(I-7-d):

(I-7-e):

$$\begin{array}{c|c}
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\$$

(I-7-f):

(I-7-g):

worin

A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, E, L, M, X, Y, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Die Verbindungen der Formel (I-8) können in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten G in den zwei isomeren Formen der Formeln (I-8-A) bzw. (I-8-B) vorliegen, was durch die gestrichelte Linie in der Formel (I-8) zum Ausdruck gebracht werden soll:

5

10

$$Q^3$$
 $Q^4$ 
 $Q^5$ 
 $Q^6$ 
 $Q$ 
 $Q^5$ 
 $Q^6$ 
 $Q$ 
 $Q^5$ 
 $Q^6$ 
 $Q$ 
 $Q^5$ 
 $Q^6$ 
 $Q$ 
 $Q^5$ 
 $Q^6$ 
 $Q^7$ 
 $Q^8$ 
 $Q^8$ 

Die Verbindungen der Formeln (I-8-A) bzw. (I-8-B) können sowohl als Gemische als auch in Form ihrer reinen Isomeren vorliegen. Gemische der Verbindungen der Formeln (I-8-A) und (I-8-B) lassen sich gegebenenfalls durch physikalische Methoden trennen, beispielsweise durch chromatographische Methoden.

Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wird im folgenden jeweils nur eines der möglichen Isomeren aufgeführt. Das schließt ein, daß die betreffende Verbindung gegebenenfalls als Isomerengemisch oder in der jeweils anderen isomeren Form vorliegen kann.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächlichen Strukturen (I-8-a) bis (I-8-g):

(I-8-c):

(I-8-d):

(I-8-e):

(I-8-f):

$$Q^4$$
 $Q^3$ 
 $A$ 
 $B$ 
 $Q^5$ 
 $Q^6$ 
 $Z$ 
 $X$ 

(I-8-g):

$$\begin{array}{c|c}
Q^4 & Q^3 & A & B \\
Q^5 & & & & & \\
 & Q^6 & & & & \\
 & Q^6 & & & & \\
 & Q^6 & & &$$

worin

5

A, B, E, L, M, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, X, Y, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen Verbindungen der Formel (I) nach einem der im folgenden beschriebenen Verfahren erhält:

(A) Man erhält substituierte 3-Phenylpyrrolidin-2,4-dione bzw. deren Enole der Formel (I-1-a)

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

5

wenn man

N-Acylaminosäureester der Formel (II)

15

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20

und

 $R^8$  für Alkyl (bevorzugt  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl) steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

5 (B) Außerdem wurde gefunden, daß man substituierte 3-Phenyl-4-hydroxy-Δ<sup>3</sup>-dihydrofuranon-Derivate der Formel (I-2-a)

in welcher

10

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

15 Carbonsäureester der Formel (III)

in welcher

20 A, B, X, Y, Z und R<sup>8</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert. (C) Weiterhin wurde gefunden, daß man substituierte 3-Phenyl-4-hydroxy-Δ<sup>3</sup>-dihydrothiophenon-Derivate der Formel (I-3-a)

5 in welcher

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

10

β-Ketocarbonsäureester der Formel (IV)

in welcher

15

A, B, X, Y, Z und R<sup>8</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben und

W für Wasserstoff, Halogen (bevorzugt Fluor, Chlor, Brom), Alkyl (bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl) oder Alkoxy (bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy) steht,

20

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Säure intramolekular cyclisiert.

(D) Weiterhin erhält man substituierte 3-Hydroxy-4-phenyl-5-oxo-pyrazoline der Formel (I-4-a)

$$\begin{array}{c|c}
A & D \\
I & I \\
N-N \\
\hline
V \\
Z \\
Y
\end{array}$$
(I-4-a)

5 in welcher

A, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wenn man

10

(α) Halogencarbonylketene der Formel (V)

in welcher

15

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben

und

Hal

20

für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

oder

(VII)

#### (ß) Malonsäurederivate der Formel (VI)

$$Y \xrightarrow{Z} CH C - OR^{8}$$

$$X \qquad C - OR^{8}$$

$$O \qquad (VI)$$

5 in welcher

R<sup>8</sup>, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Hydrazinen der Formel (VII)

10

in welcher

15 A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt.

20 (E) Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen substituierten 3-Phenylpyron-Derivate der Formel (I-5-a)

$$D \xrightarrow{O} X$$

$$A \qquad OH \qquad Z$$

$$(I-5-a)$$

A, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5 erhält, wenn man

Carbonylverbindungen der Formel (VIII)

10 in welcher

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

oder deren Silylenolether der Formel (VIIIa)

15

CHA 
$$D - C - OSi(R^8)_3$$
 (VIIIa)

in welcher

A, D und R<sup>8</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20

mit Ketensäurehalogeniden der Formel (V)

in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen (vorzugsweise für Chlor oder Brom) steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Weiterhin wurde gefunden,

10 (F) daß man die neuen substituierten Phenyl-1,3-thiazin-Derivate der Formel (I-6-a)

in welcher

15 A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man Thioamide der Formel (IX)

20 in welcher

A die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Ketensäurehalogeniden der Formel (V)

Hal, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Weiterhin wurde gefunden,

10

(G) daß man Verbindungen der Formel (I-7-a)

in welcher

15

A, B,Q1, Q2, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

20

Ketocarbonsäureester der Formel (X)

$$R^8O_2C$$
 $A$ 
 $B$ 
 $C$ 
 $X$ 
 $X$ 
 $X$ 
 $Y$ 

A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, und

5

R<sup>8</sup> für Alkyl (insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl) steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular cyclisiert.

10

Außerdem wurde gefunden,

#### (H) daß man Verbindungen der Formel (I-8-a)

15

in welcher

A, B, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20 erhält, wenn man

6-Aryl-5-keto-hexansäureester der Formel (XI)

$$R^8O_2C$$
 $Q^3$ 
 $Q^4$ 
 $Q^4$ 
 $Q^5$ 
 $Q^6$ 
 $Q^8$ 
 $Q^8$ 

5 A, B, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben

und

R<sup>8</sup> für Alkyl (bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl) steht,

10

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert;

oder

15

(I) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formel (I-1'-a) bis (I-8'-a),

20

$$(I-3'-a)$$
:

### (I-4'-a):

(I-7'-a):

(I-8'-a):

in welchen

- A, B, D, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, X und Z die oben angegebene Bedeutung haben und
  - Y' für Chlor, Brom oder Jod, bevorzugt für Brom steht,
- 10 mit Boronsäuren der Formel (XII)

10

15

20

25

in welcher

5 Y die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Lösungsmittels, einer Base und eines Katalysators umsetzt, wobei als Katalysator insbesondere Palladiumkomplexe in Frage kommen.

Außerdem wurde gefunden

- (J) daß man die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-b) bis (I-8-b), in welchen A, B, D, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, R<sup>1</sup>, X, Y und Z die oben angebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
- (α) mit Säurehalogeniden der Formel (XIII)

in welcher

R<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht

oder

(ß) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (XIV)

R<sup>1</sup>-CO-O-CO-R<sup>1</sup>

(XIV)

(XV)

in welcher

R<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung hat,

10

5

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

(K) daß man die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-8-c), in welchen A, B, D, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, R<sup>2</sup>, M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

20

mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (XV)

R<sup>2</sup>-M-CO-Cl

in welcher

25

R<sup>2</sup> und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

(L) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-8-c), in welchen A, B, D, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, R<sup>2</sup>, M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (XVI)

$$CI \underset{S}{\bigvee} M-R^2$$
 (XVI)

10

5

in welcher

M und R<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

und

20 (M) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-d) bis (I-8-d), in welchen A, B, D, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, R<sup>3</sup>, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

25

mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XVII)

$$R^3$$
-SO<sub>2</sub>-Cl (XVII)

in welcher

10

20

R<sup>3</sup> die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(N) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-e) bis (I-8-e), in welchen A, B, D, L, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Phosphorverbindungen der Formel (XVIII)

in welcher

L, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

(L) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-f) bis (I-8-f), in welchen A, B, D, E, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (XIX) oder (XX)

$$R^{10} R^{10}$$
 (XIX)  $R^{10} R^{11}$  (XXX)

in welchen

5

20

- Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall (bevorzugt ein Alkali- oder Erdalkalimetall wie Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium),
- 10 t für die Zahl 1 oder 2 und
  - $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl (bevorzugt  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl) stehen,
- 15 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,
  - (P) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-g) bis (I-8-g), in welchen A, B, D, L, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
    - (α) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XXI)

$$R^{6}-N=C=L \qquad (XXI)$$

in welcher

R<sup>6</sup> und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt oder

(B) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XXII)

$$R^6 \longrightarrow N$$
 CI (XXII)

in welcher

L, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

15

20

25

5

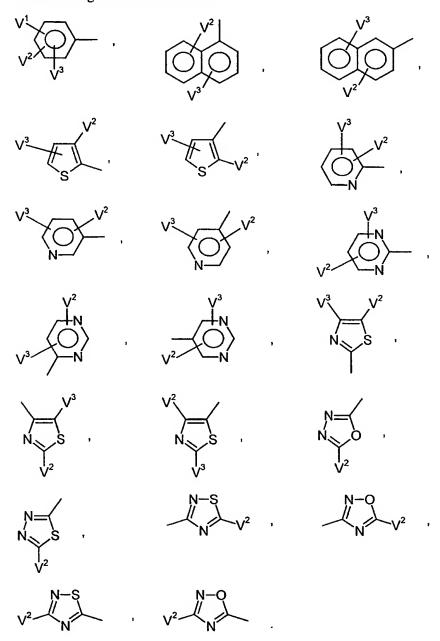
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt.

Weiterhin wurde gefunden, daß die neuen Verbindungen der Formel (I) eine sehr gute Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel, vorzugsweise als Insektizide, Akarizide und auch als Herbizide aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in der oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert:

x steht bevorzugt für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkenyloxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Benzyloxy oder Benzylthio.

Y steht bevorzugt für einen der Reste



V¹ steht bevorzugt für Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes

Phenyl, Phenoxy, Phenoxy- $C_1$ - $C_4$ -alkyl, Phenyl- $C_1$ - $C_4$ -alkoxy, Phenylthio- $C_1$ - $C_4$ -alkyl oder Phenyl- $C_1$ - $C_4$ -alkylthio.

- V<sup>2</sup> und V<sup>3</sup> stehen bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy.
- Z steht bevorzugt für Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano.
- 10 CKE steht bevorzugt für eine der Gruppen

A steht bevorzugt für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, Di-, tri- oder tetra-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, in

15

30

welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes C<sub>6</sub>- oder C<sub>10</sub>-Aryl (Phenyl oder Naphthyl), Hetaryl mit 5 bis 6 Ringatomen (beispielsweise Furanyl, Pyridyl, Imidazolyl, Triazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Thiazolyl oder Thienyl) oder C<sub>6</sub>- oder C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl (Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl) oder Naphthyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl).

- 10 B steht bevorzugt für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl oder
  - A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen <u>bevorzugt</u> für gesättigtes C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder ungesättigtes C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach oder zweifach durch C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio, Halogen oder Phenyl substituiert sind oder
- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen bevorzugt für C3-C6-Cycloalkyl, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Sauerstoff- und/oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl-, oder durch eine Alkylendioxyl- oder durch eine Alkylendithioyl-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis achtgliedrigen Ring bildet oder
  - A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen bevorzugt für C3-C8-Cycloalkyl oder C5-C8-Cycloalkenyl, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch C1-C6-Alkyl, C1-C6-Alkoxy oder Halogen substituiertes C2-C6-Alkandiyl, C2-C6-Alkendiyl oder C4-C6-Alkandiendiyl

10

15

20

25

30

stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, Poly-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylthio-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Hetaryl mit 5 oder 6 Ringatomen (beispielsweise Furanyl, Imidazolyl, Pyridyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Pyrrolyl, Thienyl oder Triazolyl), Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl oder Hetaryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl mit 5 oder 6 Ringatomen (beispielsweise Furanyl-, Imidazolyl-, Pyridyl-, Thiazolyl-, Pyrazolyl-, Pyrimidyl-, Pyrrolyl-, Thienyl-oder Triazolyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl) oder

A und D stehen gemeinsam bevorzugt für jeweils gegebenenfalls substituiertes C3-C6-Alkandiyl oder C3-C6-Alkendiyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und wobei als Substituenten jeweils in Frage kommen:

Halogen, Hydroxy, Mercapto oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy, oder eine weitere C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkandiylgruppierung, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkendiylgruppierung oder eine Butadienylgruppierung, die gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert ist oder in der gegebenenfalls zwei benachbarte Substituenten mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen weiteren gesättigten oder ungesättigten Cyclus mit 5 oder 6 Ringatomen bilden (im Fall der Verbindung der Formel (I-1) stehen A und D dann gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind beispielsweise für die weiter unten genannten Gruppen AD-1 bis AD-10), der Sauerstoff oder

WO 99/43649

PCT/EP99/01029

**-** 44 -

Schwefel enthalten kann, oder worin gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen

$$C = \begin{pmatrix} OR^{15} & & & \\ OR^{16} & & & \\ & & &$$

$$\begin{array}{c|c} S & R^{17} \\ \hline \\ S & R^{18} \end{array} : \begin{array}{c} O \\ \hline \\ O & R^{19} \end{array} \quad \text{oder}$$

enthalten ist, oder

5

10

A und Q<sup>1</sup> stehen gemeinsam bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Halogen, Hydroxy, durch jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder durch jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiertes Benzyloxy oder Phenyl substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkandiyl oder C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Alkendiyl, welches außerdem gegebenenfalls eine der nachstehenden Gruppen

enthält oder durch eine  $C_1$ - $C_2$ -Alkandiylgruppe oder durch ein Sauerstoffatom überbrückt ist oder

- 5 Q1 steht bevorzugt für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl.
  - $Q^2$ ,  $Q^4$ ,  $Q^5$  und  $Q^6$  stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl.
- 10 Q³ steht bevorzugt für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder
  - Q<sup>3</sup> und Q<sup>4</sup> stehen bevorzugt gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

G steht bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$R^{1}$$
 (b),  $R^{2}$  (c),  $SO_{2}$   $R^{3}$  (d),  $R^{5}$  (e),  $R^{6}$  (E), oder  $R^{7}$  (g), insbesondere für (a), (b) oder (c),

in welchen

- 5 E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
  - L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
  - M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

10

15

- R<sup>1</sup> steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, Poly-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder mehrere (bevorzugt ein oder zwei) nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,
- für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alk20 oxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio oder C<sub>1</sub>C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,
  - für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alk-oxy,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl oder  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl,

15

20

25

30

für gegebenenfalls durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiertes 5- oder 6gliedriges Hetaryl (beispielsweise Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl),

für gegebenenfalls durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiertes Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl oder

für gegebenenfalls durch Halogen, Amino oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl substituiertes 5-oder 6-gliedriges Hetaryloxy- $C_1$ - $C_6$ -alkyl (beispielsweise Pyridyloxy- $C_1$ - $C_6$ -alkyl, Pyrimidyloxy- $C_1$ - $C_6$ -alkyl oder Thiazolyloxy- $C_1$ - $C_6$ -alkyl).

R<sup>2</sup> steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, Poly-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alk-oxy-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl,

für gegebenenfalls durch Halogen,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy substituiertes  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

R<sup>3</sup> steht bevorzugt für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> stehen bevorzugt unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl)amino, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro,

Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.

- R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy substituiertes Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituierten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.
- steht bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, für gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist, oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy.
  - R14 steht bevorzugt für Wasserstoff oder C1-C8-Alkyl oder

R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> stehen gemeinsam bevorzugt für C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Alkandiyl.

 $R^{15}$  und  $R^{16}$  sind gleich oder verschieden und stehen bevorzugt für  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder

R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> stehen gemeinsam bevorzugt für einen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiylrest, der gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl oder durch gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist.

5

R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl oder

10

R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> stehen gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für eine Carbonylgruppe oder für gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, in dem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

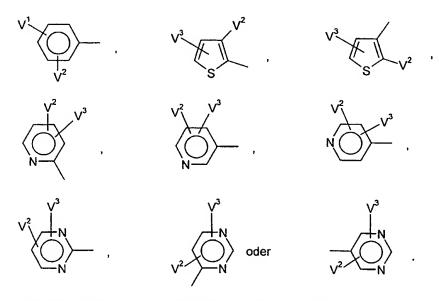
15

R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> stehen unabhängig voneinander bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylamino, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl)amino oder Di-(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-alkenyl)amino.

20

In den als bevorzugt genannten Restedefinitionen steht Halogen, auch als Substituent, wie z.B. in Halogenalkyl, für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor und Chlor.

- X steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkenyloxy, Nitro oder Cyano.
- Y steht besonders bevorzugt für einen der Reste



- V¹ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy, Nitro,Cyano oder jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkoxy, Phenylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkylthio.
- V<sup>2</sup> und V<sup>3</sup> stehen besonders bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff,
  Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl oder
  C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy.
  - Z steht besonders bevorzugt f

    ür Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy.
- 15 CKE steht besonders bevorzugt für eine der Gruppen

10

15

20

A steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-5), (I-7) und (I-8)) jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Imidazolyl, Triazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Thiazolyl, Thienyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl.

B steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für gesättigtes oder ungesättigtes C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Fluor, Chlor oder Phenyl substituiert ist oder

- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Sauerstoff- oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl- oder durch eine Alkylendioxyl- oder durch eine Alkylendithiol-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- oder sechsgliedrigen Ring bildet oder
- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkenyl, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkendiyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder Butadiendiyl stehen.

20

25

D

10

5

steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-1) und (I-4)) für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl, Furanyl, Imidazolyl, Pyridyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Pyrrolyl, Thienyl, Triazolyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl oder

A und D stehen gemeinsam besonders bevorzugt für gegebenenfalls substituiertes

C3-C5-Alkandiyl, in welchem eine Methylengruppe durch eine Carbonylgruppe, Sauerstoff oder Schwefel ersetzt sein kann, wobei als Substituenten
Hydroxy, C1-C6-Alkyl oder C1-C4-Alkoxy in Frage kommen oder

A und D stehen (im Fall der Verbindungen der Formel (I-1)) gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-10:

5

10

A und Q<sup>1</sup> stehen gemeinsam besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Hydroxy, durch jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkendiyl oder

 $Q^{\dagger}$ 

steht besonders bevorzugt für Wasserstoff.

10

15

25

- Q<sup>2</sup> steht besonders bevorzugt für Wasserstoff.
- Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup> und Q<sup>6</sup> stehen besonders bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl.
- Q<sup>3</sup> steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl oder gegebenenfalls durch Methyl oder Methoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder
- Q<sup>3</sup> und Q<sup>4</sup> stehen besonders bevorzugt gemeinsam mit dem Kohlenstoff, an das sie gebunden sind, für gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes gesättigtes C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.
  - G steht besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

in welchen

- 20 E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
  - L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
  - M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

WO 99/43649 PCT/EP99/01029

steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, Poly-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

5

10

15

25

30

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_3$ -Halogenalkyl oder  $C_1$ - $C_3$ -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl- $C_1$ - $C_4$ -alkyl,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes

Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Amino oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl substituiertes Pyridyloxy- $C_1$ - $C_3$ -alkyl, Pyrimidyloxy- $C_1$ - $C_3$ -alkyl oder Thiazolyloxy- $C_1$ - $C_3$ -alkyl.

R<sup>2</sup> steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl oder Poly-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl,

10

15

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

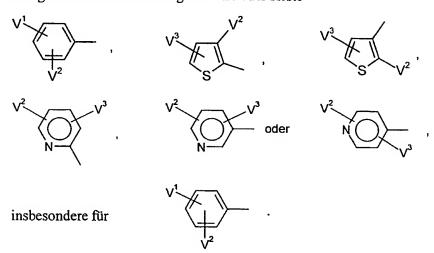
- R<sup>3</sup> steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.
- R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> stehen besonders bevorzugt unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)amino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.
- R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Benzyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierten C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

WO 99/43649 PCT/EP99/01029

In den als besonders bevorzugt genannten Restedefinitionen steht Halogen, auch als Substituent wie z.B. in Halogenalkyl, für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor, Chlor und Brom, ganz besonders für Fluor oder Chlor.

- 5 X steht ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Nitro oder Cyano (hervorgehoben für Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder iso-Propyl).
- 10 Y steht ganz besonders bevorzugt für einen der Reste

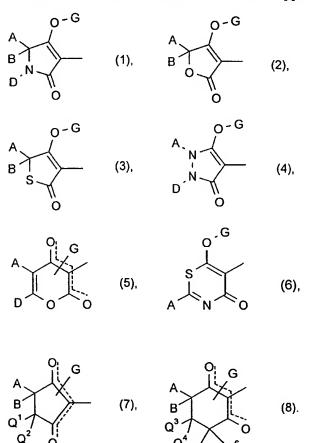
15



V¹ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitro, Cyano oder Phenyl.

 $V^2$  und  $V^3$  stehen ganz besonders bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy.

- Z steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Methoxy, Ethoxy oder n-Propoxy (hervorgehoben für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl oder n-Propyl).
- 5 CKE steht ganz besonders bevorzugt für eine der Gruppen



10 A steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, gegebenenfalls durch Fluor, Methyl, Ethyl oder Methoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-5), (I-7) und (I-8)) für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom,

Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.

B steht ganz besonders bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder

5

10

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für gesättigtes C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sek.-Butoxy, tert.-Butoxy, Fluor oder Chlor substituiert ist oder

15

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, worin zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkendiyl, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder Butadiendiyl stehen.

20

D

steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-1) und (I-4)) für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Thienyl oder Benzyl (in Verbindungen der Formel (I-1) hervorgehoben für Wasserstoff),

A und D stehen gemeinsam ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiyl, worin gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls durch Hydroxy, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy substituiert ist oder

5

A und D stehen (im Fall der Verbindungen der Formel (I-1)) gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der folgenden Gruppen AD:

10

A und Q<sup>1</sup> stehen gemeinsam ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Fluor, Hydroxy, Methyl oder Methoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiyl oder Butendiyl oder

- Q1 steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff.
- ${\sf l}$ 5  ${\sf Q}^2$  steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff.

- Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup> und Q<sup>6</sup> stehen ganz besonders bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.
- Q<sup>3</sup> steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt (hervorgehoben für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl) oder
- Q<sup>3</sup> und Q<sup>4</sup> stehen ganz besonders bevorzugt gemeinsam mit dem Kohlenstoff, an den sie gebunden sind, für gegebenenfalls durch Methyl oder Methoxy substituiertes gesättigtes C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.
  - G steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

in welchen

- E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
- M für Sauerstoff oder Schwefel steht.
- steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, Poly-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl,

n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder iso-Propoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

5

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Phenyl,

10

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Benzyl,

15

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Furanyl, Thienyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl oder Pyrazolyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl oder

20

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl oder Ethyl substituiertes Pyridyloxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl, Pyrimidyloxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl oder Thiazolyloxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl.

25

steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl oder Poly-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl,

 $\mathbb{R}^2$ 

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Methoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl,

20

oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

- 5 R<sup>3</sup> steht ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, tert.-Butyl, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,
- R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> stehen ganz besonders bevorzugt unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Fluoralkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Fluoralkylthio oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy substituiertes Benzyl, oder zusammen für einen C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen bzw. Erläuterungen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

geradkettig oder verzweigt sein.

15

Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel

(I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen G für Wasserstoff steht.

Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils

Gegebenenfalls substituierte Reste können, sofern nichts anderes angegeben ist, einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-1-a) genannt:

<u>Tabelle 1:</u>  $X = CH_3, Z = CH_3, V^1 = H, V^2 = H.$ 

A	В	D
CH <sub>3</sub>	Н	Н
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н	Н
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н	Н
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н	Н
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н	Н
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н	Н
s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н	Н
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н	Н
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Н
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	Н
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	Н
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	Н
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	Н
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	Н
s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	Н
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	Н

## Fortsetzung Tabelle 1:

A	В	D
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н
Δ_	CH <sub>3</sub>	Н
	CH₃	Н
	CH <sub>3</sub>	Н
	H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н
	H <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	Н
	H <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	Н
-(CI	<sup>1</sup> 2)6-	Н
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -		Н
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		Н
-CH <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		Н
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		Н
-CH <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		Н
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		Н
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		Н
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		Н
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHi-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		Н
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		Н
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		Н
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		Н
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHi-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		Н

## Fortsetzung Tabelle 1:

A	В	D
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		Н
	-CH <sub>2</sub> -(CHCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н
-	-CH <sub>2</sub> -CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH	H
—(	CH <sub>2</sub> —CH—CH—CH <sub>2</sub> ·	— Н
— CI	$H_2$ — $CH$ — $CH$ — $(CH_2)_3$	_ H
		н
		Н

## Fortsetzung Tabelle 1:

A	D	В	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		Н	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		Н	
-CH <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -		Н	
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -		H	
-CH <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -CHCH <sub>3</sub> -		Н	
-CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub> -		Н	
-CH <sub>2</sub> -S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		H	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub> -		Н	

## Fortsetzung Tabelle 1:

Α	D	В
— CH <sub>2</sub> —CH—	CH — (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —	Н
H	CH <sub>3</sub>	H
Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н
Н	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н
Н	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н
H	Δ_	Н
Н		Н
Н		Н
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н
CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н
CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н
CH <sub>3</sub>	Δ_	Н
CH <sub>3</sub>		Н
CH <sub>3</sub>		Н
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	Н
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н

Tabelle 2: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben 
$$X = C_2H_5$$
;  $Z = CH_3$ ;  $V^1 = H$ ;  $V^2 = H$ .

5 A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben 
$$X = C_2H_5$$
;  $Z = C_2H_5$ ;  $V^1 = H$ ;  $V^2 = H$ .

Tabelle 4: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben 
$$X = CH_3$$
;  $Z = CH_3$ ;  $V^1 = 4$ -Cl;  $V^2 = H$ .

10 Tabelle 5: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben 
$$X = C_2H_5$$
;  $Z = CH_3$ ;  $V^1 = 4$ -Cl;  $V^2 = H$ .

Tabelle 6: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben 
$$X = C_2H_5$$
;  $Z = C_2H_5$ ;  $V^1 = 4$ -Cl;  $V^2 = H$ .

<u>Tabelle 7:</u> A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben  $X = CH_3$ ;  $Z = CH_3$ ;  $V^1 = 3$ -Cl;  $V^2 = H$ .

Tabelle 8: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$X = C_2H_5; Z = CH_3; V^1 = 3-Cl; V^2 = H.$$

Tabelle 9: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben 
$$X = C_2H_5$$
;  $Z = C_2H_5$ ;  $V^1 = 3$ -Cl;  $V^2 = H$ .

25 Tabelle 10: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben 
$$X = CH_3$$
;  $Z = CH_3$ ;  $V^1 = 2$ -Cl;  $V^2 = 4$ -Cl.

Tabelle 11: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben 
$$X = C_2H_5; Z = CH_3; V^1 = 2-Cl; V^2 = 4-Cl.$$

Tabelle 12: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben 
$$X = C_2H_5$$
;  $Z = C_2H_5$ ;  $V^1 = 2$ -Cl;  $V^2 = 4$ -Cl.

Tabelle 13: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$X = CH_3; Z = CH_3; V^1 = 4-CF_3; V^2 = H.$$

Tabelle 14: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben 
$$X = C_2H_5$$
;  $Z = CH_3$ ;  $V^1 = 4-CF_3$ ;  $V^2 = H$ .

10 Tabelle 15: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben 
$$X = C_2H_5$$
;  $Z = C_2H_5$ ;  $V^1 = 4$ -CF<sub>3</sub>;  $V^2 = H$ .

Tabelle 16: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben 
$$X = CH_3$$
;  $Z = CH_3$ ;  $V^1 = 4-CH_3$ ;  $V^2 = H$ .

Tabelle 17: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben 
$$X = C_2H_5$$
;  $Z = CH_3$ ;  $V^1 = 4-CH_3$ ;  $V^2 = H$ .

Tabelle 18: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$X = C_2H_5; Z = C_2H_5; V^{\dagger} = 4-CH_3; V^2 = H.$$

<u>Tabelle 19:</u> A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben  $X = CH_3$ ;  $Z = CH_3$ ;  $V^1 = 4$ -OCH<sub>3</sub>;  $V^2 = H$ .

25 Tabelle 20: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben 
$$X = C_2H_5$$
;  $Z = CH_3$ ;  $V^1 = 4$ -OCH<sub>3</sub>;  $V^2 = H$ .

<u>Tabelle 21:</u> A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben  $X = C_2H_5; Z = C_2H_5; V^1 = 4\text{-OCH}_3; V^2 = H.$ 

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-2-a) genannt:

$$\begin{array}{c|c} A & OH & X \\ B & O & Z \end{array}$$

5 <u>Tabelle 22:</u>  $X = CH_3$ ,  $Z = CH_3$ ,  $V^1 = H$ ,  $V^2 = H$ .

A	В
CH <sub>3</sub>	Н
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н
s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>

## Fortsetzung Tabelle 22:

A	В	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
Δ_	CH <sub>3</sub>	
	CH <sub>3</sub>	
	CH <sub>3</sub>	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -		
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -		
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		
-CH <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		
-CH <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHi-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHi-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		

## Fortsetzung Tabelle 22:

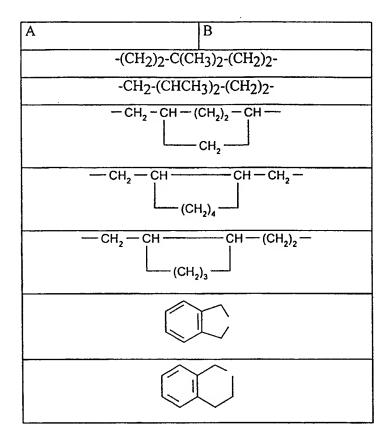


Tabelle 23: A und B wie in Tabelle 22 angegeben  $X = C_2H_5$ ;  $Z = CH_3$ ;  $V^1 = H$ ;  $V^2 = H$ .

5 <u>Tabelle 24:</u> A und B wie in Tabelle 22 angegeben  $X = C_2H_5$ ;  $Z = C_2H_5$ ;  $V^1 = H$ ;  $V^2 = H$ .

<u>Tabelle 25:</u> A und B wie in Tabelle 22 angegeben  $X = CH_3$ ;  $Z = CH_3$ ;  $V^1 = 4$ -Cl;  $V^2 = H$ .

<u>Tabelle 26:</u> A und B wie in Tabelle 22 angegeben  $X = C_2H_5$ ;  $Z = CH_3$ ;  $V^1 = 4$ -Cl;  $V^2 = H$ .

Tabelle 27: A und B wie in Tabelle 22 angegeben 
$$X = C_2H_5; Z = C_2H_5; V^1 = 4-Cl; V^2 = H.$$

Tabelle 28: A und B wie in Tabelle 22 angegeben 
$$X = CH_3; Z = CH_3; V^1 = 3-Cl; V^2 = H.$$

Tabelle 29: A und B wie in Tabelle 22 angegeben 
$$X = C_2H_5$$
;  $Z = CH_3$ ;  $V^1 = 3-Cl$ ;  $V^2 = H$ .

10 Tabelle 30: A und B wie in Tabelle 22 angegeben 
$$X = C_2H_5$$
;  $Z = C_2H_5$ ;  $V^1 = 3$ -Cl;  $V^2 = H$ .

Tabelle 31: A und B wie in Tabelle 22 angegeben 
$$X = CH_3$$
;  $Z = CH_3$ ;  $V^1 = 4$ - $CF_3$ ;  $V^2 = H$ .

Tabelle 32: A und B wie in Tabelle 22 angegeben  $X = C_2H_5$ ;  $Z = CH_3$ ;  $V^1 = 4-CF_3$ ;  $V^2 = H$ .

Tabelle 33: A und B wie in Tabelle 22 angegeben 
$$X = C_2H_5; Z = C_2H_5; V^1 = 4-CF_3; V^2 = H.$$

Tabelle 34: A und B wie in Tabelle 22 angegeben 
$$X = CH_3$$
;  $Z = CH_3$ ;  $V^1 = 2$ -Cl;  $V^2 = 4$ -Cl.

25 <u>Tabelle 35:</u> A und B wie in Tabelle 22 angegeben  $X = C_2H_5$ ;  $Z = CH_3$ ;  $V^1 = 2$ -Cl;  $V^2 = 4$ -Cl.

Tabelle 36: A und B wie in Tabelle 22 angegeben 
$$X = C_2H_5$$
;  $Z = C_2H_5$ ;  $V^1 = 2$ -Cl;  $V^1 = 4$ -Cl.

30

<u>Tabelle 37:</u> A und B wie in Tabelle 22 angegeben  $X = CH_3; Z = CH_3; V^1 = 4-CH_3; V^2 = H.$ 

- 75 -

Tabelle 38: A und B wie in Tabelle 22 angegeben 
$$X = C_2H_5$$
;  $Z = CH_3$ ;  $V^1 = 4-CH_3$ ;  $V^2 = H$ .

5 Tabelle 39: A und B wie in Tabelle 22 angegeben  $X = C_2H_5; Z = C_2H_5; V^1 = 4-CH_3; V^2 = H.$ 

10

20

<u>Tabelle 40:</u> A und B wie in Tabelle 22 angegeben  $X = CH_3$ ;  $Z = CH_3$ ;  $V^1 = 4$ -OCH<sub>3</sub>;  $V^2 = H$ .

Tabelle 41: A und B wie in Tabelle 22 angegeben  $X = C_2H_5$ ;  $Z = CH_3$ ;  $V^1 = 4$ -OCH<sub>3</sub>;  $V^2 = H$ .

Tabelle 42: A und B wie in Tabelle 22 angegeben  $X = C_2H_5; Z = C_2H_5; V^1 = 4-OCH_3; V^2 = H.$ 

Verwendet man gemäß Verfahren (A) N-[(2-Methyl-4-phenyl)-phenylacetyl]-1-amino-cyclohexan-carbonsäureethylester als Ausgangsstoff, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (B) O-[(2-Chlor-4-(4-chlor)-phenyl)-phenylace-tyl]-2-hydroxyisobuttersäureethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

10

15

Verwendet man gemäß Verfahren (C) 2-[(2,6-Dimethyl-4-phenyl)-phenyl]-4-(4-methoxy)-benzylmercapto-4-methyl-3-oxo-valeriansäure-ethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (D-α) (Chlorcarbonyl)-3-[(2-chlor-6-methyl-4-(4-methyl)-phenyl))-phenyl]-keten und 1,2-Diazacyclopentan als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (D-ß) 3-[2-Methyl-4-(3-chlor-phenyl)]-phenylmalonsäurediethylester und 1,2-Diazacyclopentan als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:

10

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (E) (Chlorcarbonyl)-2-[(2-ethyl-6-methyl-(4-trifluormethoxy-phenyl))-phenyl]-keten und Aceton als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:

$$F_3CO$$
 $CH_3$ 
 $C=O$ 
 $C_2H_5$ 
 $COCI$ 
 $CC_2H_5$ 
 $CC_2H_5$ 

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (F) (Chlorcarbonyl)-2-[(2,6-dimethyl-4-phenyl)-phenyl]-keten und Thiobenzamid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (G) 5-[(2-Chlor-6-methyl-4-phenyl)-phenyl]-2,3-tetramethylen-4-oxo-valeriansäureethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

WO 99/43649 PCT/EP99/01029

- 78 -

Verwendet man gemäß Verfahren (H) 5-[(2,6-Dichlor-4-phenyl)-phenyl]-2,2-dimethyl-5-oxo-hexansäure-ethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

5

Verwendet man gemäß Verfahren (I) 3-[(2,6-Dimethyl-4-brom)-phenyl]-4,4-(pentamethylen)-pyrrolidin-2,4-dion und 4-Chlorphenylboronsäure als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (Jα) 3-[(2-Chlor-4-(3-chlor-phenyl))-phenyl]-5,5-dimethylpyrrolidin-2,4-dion und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

10

15

Verwendet man gemäß Verfahren (J) (Variante ß) 3-[(2-Ethyl-4-(4-methoxy-phenyl))-phenyl]-4-hydroxy-5-phenyl- $\Delta^3$ -dihydrofuran-2-on und Acetanhydrid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (K) 8-[(2,6-Diethyl-4-phenyl)-phenyl]-1,6-diazabicyclo-(4,3,0<sup>1,6</sup>)-nonan-7,9-dion und Chlorameisensäureethoxyethylester als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

$$\begin{array}{c|c}
O \\
HO \\
HO \\
C_2H_5
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
O \\
O \cdot C \cdot CI \\
O \cdot C_2H_5
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
O \\
C_2H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_2 \cdot O \cdot C \cdot O \\
O \cdot C_2H_5
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
O \\
C_2H_5
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
O \\
C_2H_5
\end{array}$$

Verwendet man gemäß Verfahren (L), 3-[(2-Chlor-4-(4-fluor-phenyl))-phenyl]-4-hydroxy-5-methyl-6-(3-pyridyl)-pyron und Chlormonothioameisensäuremethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf folgendermaßen wiedergegeben werden:

10

15

Verwendet man gemäß Verfahren (M) 2-[(2,6-Dimethyl-4-(4-methyl-phenyl))-phenyl]-5,5-pentamethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukt, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (N) 2-[(2-Methyl-4-phenyl)-phenyl]-4-hydroxy-5,5-dimethyl- $\Delta^3$ -dihydrofuran-2-on und Methanthio-phosphonsäurechlorid-(2,2,2-tri-fluorethylester) als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (O) 3-[(2-Trifluormethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl))-phenyl]-5-cyclopropyl-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und NaOH als Komponenten, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (P) Variante  $\alpha$  3-[(2-Methyl-4-(3-trifluormethyl-phenyl))-phenyl]-4-hydroxy-5-tetramethylen- $\Delta^3$ -dihydro-furan-2-on und Ethylisocyanat als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (P) Variante ß 3-[(2-Chlor-4-phenyl)-phenyl]-5methyl-pyrrolidin-2,4-dion und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II)

$$\begin{array}{c|c} A & CO_2R^8 \\ \hline D & N & X \\ \hline D & Z & Y \end{array}$$
 (II)

in welcher

5

A, B, D, X, Y, Z und R<sup>8</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu.

10 Man erhält die Acylaminosäureester der Formel (II) beispielsweise, wenn man Aminosäurederivate der Formel (XXIII)

$$\begin{array}{c}
A \\
B \\
NH
\end{array}$$
(XXIII)

in welcher

15

A, B, R<sup>8</sup> und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XXIV)

20

in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

5 acyliert (Chem. Reviews <u>52</u>, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. <u>6</u>, 341-5, 1968)

oder wenn man Acylaminosäuren der Formel (XXV)

10

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15 verestert (Chem. Ind. (London) 1568 (1968)).

Die Verbindungen der Formel (XXV)

in welcher

20

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu.

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

5 acyliert (Chem. Reviews <u>52</u>, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. <u>6</u>, 341-5, 1968)

oder wenn man Acylaminosäuren der Formel (XXV)

10

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15 verestert (Chem. Ind. (London) 1568 (1968)).

Die Verbindungen der Formel (XXV)

in welcher

20

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXV), wenn man Aminosäuren der Formel (XXVI)

$$\begin{array}{ccc}
A & CO_2H \\
B & NH
\end{array} (XXVI)$$

5 in welcher

A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XXIV)

10

in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

15 Hal für Chlor oder Brom steht,

beispielsweise nach Schotten-Baumann acyliert (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 505).

- Die Verbindungen der Formel (XXIV) sind neu. Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren darstellen (s. z.B. H. Henecka, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 8, S. 467-469 (1952)).
- Man erhält die Verbindungen der Formel (XXIV) beispielsweise, indem man substituierte Phenylessigsäuren der Formel (XXVII)

PCT/EP99/01029

WO 99/43649

- 85 -

$$Y - CO_2H$$
 (XXVII)

in welcher

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

5

10

15

20

25

mit Halogenierungsmitteln (z.B. Thionylchlorid, Thionylbromid, Oxalylchlorid, Phosgen, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid oder Phosphorpentachlorid) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. gegebenenfalls chlorierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Methylenchlorid) bei Temperaturen von -20°C bis 150°C, bevorzugt von -10°C bis 100°C, umsetzt.

Die Verbindungen der Formel (XXIII) und (XXVI) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren darstellen (siehe z.B. Compagnon, Miocque Ann. Chim. (Paris) [14] 5, S. 11-22, 23-27 (1970)).

Die substituierten cyclischen Aminocarbonsäuren der Formel (XXVIa), in der A und B einen Ring bilden, sind im allgemeinen nach der Bucherer-Bergs-Synthese oder nach der Strecker-Synthese erhältlich und fallen dabei jeweils in unterschiedlichen Isomerenformen an. So erhält man unter den Bedingungen der Bucherer-Bergs-Synthese vorwiegend die Isomeren (im folgenden der Einfachheit halber als β bezeichnet), in welchen die Reste R und die Carboxylgruppe äquatorial stehen, während nach den Bedingungen der Strecker-Synthese vorwiegend die Isomeren (im folgenden der Einfachheit halber als α bezeichnet) anfallen, bei denen die Aminogruppe und die Reste R äquatorial stehen.

Bucherer-Bergs-Synthese

Strecker-Synthese

(ß-Isomeres)

 $(\alpha$ -Isomeres)

(L. Munday, J. Chem. Soc. 4372 (1961); J.T. Eward, C. Jitrangeri, Can. J. Chem. 53, 5 3339 (1975).

Weiterhin lassen sich die bei dem obigen Verfahren (A) verwendeten Ausgangsstoffe der Formel (II)

10

in welcher

A, B, D, X, Y, Z und R<sup>8</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15

herstellen, wenn man Aminonitrile der Formel (XXVIII)

$$H - N C \equiv N$$
 (XXVIII)

in welcher

20

A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XXIV)

in welcher

5

X, Y, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben,

zu Verbindungen der Formel (XXIX)

$$Y \xrightarrow{X} D \\ \downarrow Z \qquad O \qquad \bigwedge_{A} C \equiv N$$
 (XXIX)

10

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15 umsetzt,

und diese anschließend einer sauren Alkoholyse unterwirft.

Die Verbindungen der Formel (XXIX) sind ebenfalls neu.

20

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B) als Ausgangstoffe benötigten Verbindungen der Formel (III)

A, B, X, Y, Z und R<sup>8</sup>

die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

sind neu.

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

- 10 So erhält man die Verbindungen der Formel (III) beispielsweise, wenn man
  - 2-Hydroxycarbonsäureester der Formel (XXX)

in welcher

A, B und R<sup>8</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XXIV)

20

in welcher

X, Y, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben, acyliert (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953)).

Weiterhin erhält man Verbindungen der Formel (III), wenn man substituierte Phenylessigsäuren der Formel (XXVII)

$$Y - \bigvee_{Z}^{X} CO_{2}H$$
(XXVII)

10 in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit α-Halogencarbonsäureestern der Formel (XXXI)

15

in welcher

A, B und  $\mathbb{R}^8$  die oben angegebenen Bedeutungen haben und

20

Hal für Chlor oder Brom steht,

alkyliert.

25 Die Verbindungen der Formel (XXVII) sind neu.

Die Verbindungen der Formel (XXXI) sind bekannt und überwiegend käuflich.

Beispielsweise erhält man die Verbindungen der Formel (XXVII),

$$Y \xrightarrow{X} CO_2H$$

$$Z$$
(XXVII)

5

in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10 α) wenn man Verbindungen der Formel (XXVII-a)

$$Y' \longrightarrow X$$
 $CH_2-CO_2H$  (XXVII-a)

in welcher

15 X und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

Y' für Chlor oder Brom, bevorzugt für Brom steht,

mit Boronsäuren der Formel (XII)

20

in welcher

Y die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Lösungsmittels, einer Base und eines Katalysators (bevorzugt eines Palladiumkomplexes, wie z.B. Palladium-tetrakis(triphenylphosphin)) umsetzt oder

5

ß) wenn man Phenylessigsäureester der Formel (XXXII)

$$Y - \bigvee_{Z}^{X} CO_{2}R^{8}$$
 (XXXII)

in welcher

10

X, Y, Z und R<sup>8</sup> die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart von Säuren oder Basen, in Gegenwart eines Lösungsmittels unter allgemein bekannten Standardbedingungen verseift oder

15

γ) wenn man Phenylessigsäuren der Formel (XXVII-b)

$$(HO)_2B$$
  $CH_2$ - $CO_2H$   $(XXVII-b)$ 

in welcher

20

X und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Halogenverbindungen der Formel (XXXIII),

25

Y-Hal

(XXXIII)

Y die oben angegebene Bedeutung hat und

5

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

in Gegenwart eines Lösungsmittels, einer Base und eines Katalysators (bevorzugt eines der oben genannten Palladiumkomplexe) umsetzt.

10

15

Die Verbindungen der Formeln (XII) und (XXXIII) sind bekannt, teilweise käuflich oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen. Die Phenylessigsäuren der Formel (XXVII-a) sind teilweise aus WO 96/35 664 und WO 97/02 243 bekannt oder lassen sich nach den dort beschriebenen Verfahren herstellen.

Die Verbindungen der Formeln (XXVII-b) und (XXXII) sind neu.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXVII-b)

20

$$(HO)_2B$$
  $CH_2$ - $CO_2H$   $(XXVII-b)$ 

in welcher

X und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

25

beispielsweise, wenn man Phenylessigsäuren der Formel (XXVII-a)

$$Y' \longrightarrow X$$
  $CH_2-CO_2H$  (XXVII-a)

X, Y' und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

5

mit Lithiumverbindungen der Formel (XXXIV)

in welcher

R<sup>21</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder Phenyl, bevorzugt für n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> steht,

und Boronsäureestern der Formel (XXXV)

15

25

$$B(OR^8)_3$$
 (XXXV)

in welcher

20 R<sup>8</sup> die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

Die Verbindungen der Formeln (XXXIV) und (XXXV) sind käufliche Verbindungen.

Die Verbindungen der Formel (XXXII)

$$Y \xrightarrow{X} CO_2 R^8$$
 (XXXII)

X. Y, Z und R<sup>8</sup> die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält man beispielsweise,

wenn man Phenylessigsäureester der Formel (XXXII-a)

$$Y' - \left( \sum_{Z}^{X} CO_2 R^8 \right)$$
 (XXXII-a)

10

5

in welcher

 $R^8$ , X, Y' und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

15 mit Boronsäuren der Formel (XII)

$$Y-B < OH$$
 (XII)

in welcher

20 Y die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Lösungsmittels, einer Base und eines Katalysators (bevorzugt eines der oben genannten Palladiumkomplexe) umsetzt.

Die Phenylessigsäureester der Formel (XXXII-a) sind teilweise aus den Anmeldungen WO 96/35 664 und WO 97/02 243 bekannt oder lassen sich nach den dort beschriebenen Verfahren herstellen.

Die bei dem obigen Verfahren (C) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (IV)

$$\begin{array}{c|c}
 & S & CO \\
 & W & B & X \\
 & W & O & Z & Y
\end{array}$$
(IV)

in welcher

10

A, B, W, X, Y, Z und R<sup>8</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu.

15 Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

Man erhält die Verbindungen der Formel (IV) beispielsweise, wenn man

substituierte Phenylessigsäureester der Formel (XXXII)

20

$$Y = \sum_{Z}^{X} CO_{2}R^{8}$$
(XXXII)

in welcher

X, Y, R<sup>8</sup> und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit 2-Benzylthio-carbonsäurehalogeniden der Formel (XXXVI)

5

in welcher

A, B und W die oben angegebenen Bedeutungen haben und

10 Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

in Gegenwart von starken Basen acyliert (siehe z.B. M.S. Chambers, E.J. Thomas, D.J. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1987), 1228).

Die Verbindungen der Formel (XXXII) sind neu. Man erhält Verbindungen der Formel (XXXII) beispielsweise, wenn man Verbindungen der Formel (XXVII)

$$Y \longrightarrow Z$$
  $CO_2H$  (XXVII)

20 in welcher

25

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart von Alkoholen und wasserentziehenden Mitteln (z.B. konz. Schwefelsäure) verestert,

oder Alkohole mit Verbindungen der Formel (XXIV)

5 in welcher

X, Y, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben

acyliert (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953)).

10

Die Benzylthio-carbonsäurehalogenide der Formel (XXXVI) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (J. Antibiotics (1983), <u>26</u>, 1589).

Die bei den obigen Verfahren (D), (E) und (F) als Ausgangsstoffe benötigten Halogencarbonylketene der Formel (V) sind neu. Sie lassen sich nach im Prinzip allgemein bekannten Methoden herstellen (vgl. beispielsweise Org. Prep. Proced. Int., 7, (4), 155-158, 1975 und DE 1 945 703). So erhält man z.B. die Verbindungen der Formel (V)

20

in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

- 98 -

Hal für Chlor oder Brom steht,

wenn man

WO 99/43649

5 substituierte Phenylmalonsäuren der Formel (XXXVII)

in welcher

15

20

25

10 X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Säurehalogeniden, wie beispielsweise Thionylchlorid, Phosphor(V)chlorid, Phosphor(III)chlorid, Oxalylchlorid, Phosgen oder Thionylbromid gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, wie beispielsweise Dimethylformamid, Methyl-Sterylformamid oder Triphenylphosphin und gegebenenfalls in Gegenwart von Basen wie z.B. Pyridin oder Triethylamin, umsetzt.

Die substituierten Phenylmalonsäuren der Formel (XXXVII) sind neu. Sie lassen sich nach allgemein bekannten Verfahren herstellen (vgl. z.B. Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 517 ff, EP-A-528 156, WO 96/35 664, WO 97/02 243).

So erhält man Phenylmalonsäuren der Formel (XXXVII)

$$\begin{array}{c} X \\ CO_2H \\ CO_2H \end{array} \tag{XXXVII)}$$

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5 wenn man Phenylmalonsäureester der Formel (VI)

$$Y \xrightarrow{X} CO_2R^8$$

$$CO_2R^8$$
(VI)

in welcher

10 X, Y, Z und R<sup>8</sup> die oben angegebene Bedeutung haben,

zunächst in Gegenwart einer Base und einem Lösungsmittel verseift und anschließend vorsichtig ansäuert (EP-528 156, WO 96/35 664, WO 97/02 243).

15 Die Malonsäureester der Formel (VI)

$$Y \xrightarrow{X} CO_2R^8$$

$$CO_2R^8$$

$$(VI)$$

in welcher

20 X, Y, Z und R<sup>8</sup> die oben angegebene Bedeutung haben,

sind neu.

(VII),

Sie lassen sich nach allgemein bekannten Methoden der Organischen Chemie darstellen (vgl. z.B. Tetrahedron Lett. 27, 2763 (1986) und Organikum VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 587 ff.).

Die für das erfindungsgemäße Verfahren (D) als Ausgangsstoffe benötigten Hydrazine der Formel (VII)

A-NH-NH-D

in welcher

15

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind teilweise bekannt und/oder nach literaturbekannten Methoden herstellbar (vgl. beispielsweise Liebigs Ann. Chem. <u>585</u>, 6 (1954); Reaktionen der organischen Synthese, C. Ferri, Seite 212, 513; Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1978; Liebigs Ann. Chem. <u>443</u>, 242 (1925); Chem. Ber. <u>98</u>, 2551 (1965), EP-508 126).

Die für das erfindungsgemäße Verfahren (E) als Ausgangsstoffe benötigten

Carbonylverbindungen der Formel (VIII)

in welcher

25 A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

oder deren Silylenolether der Formel (VIIIa)

A, D und R8 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

sind käufliche, allgemeine bekannte oder nach bekannten Verfahren zugängliche Verbindungen.

Die Herstellung der zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) als

Ausgangsstoffe benötigten Ketensäurechloride der Formel (V) wurden bereits oben
beschrieben. Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F)
benötigten Thioamide der Formel (IX)

$$H_2N$$
 $C-A$ 
 $S$ 
 $(IX)$ 

15 in welcher

A die oben angegebene Bedeutung hat,

sind allgemein in der Organischen Chemie bekannte Verbindungen.

20

Die bei dem obigen Verfahren (G) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (X)

$$\begin{array}{c|c}
Q^1 & Q^2 \\
 & Q & Q & Q^2 \\
 & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q & Q \\
 & Q & Q & Q & Q & Q$$

A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, X, Y, Z und R<sup>8</sup>

die oben angegebene Bedeutung haben,

5

sind neu.

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

Man erhält die 5-Aryl-4-ketocarbonsäureester der Formel (X) beispielsweise, wenn man 5-Aryl-4-ketocarbonsäuren der Formel (XXXVIII)

$$Y \xrightarrow{Z \qquad Q^1 \qquad Q^2} CO_2H \qquad (XXXVIII)$$

in welcher

15

X, Y, Z, A, B, Q<sup>1</sup> und Q<sup>2</sup> die oben angegebene Bedeutung haben,

verestert (vgl. z.B. Organikum, 15. Auflage, Berlin, 1977, Seite 499) oder alkyliert (siehe Herstellungsbeispiel).

20

Die 5-Aryl-4-ketocarbonsäuren der Formel (XXXVIII)

$$Y - \underbrace{\begin{array}{c} Z & Q^{1} \\ Q^{2} \\ O & A \end{array}}_{D} CO_{2}H \qquad (XXXVIII)$$

A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

5

20

sind neu, lassen sich aber nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen (siehe Herstellungsbeispiel).

Man erhält die 5-Aryl-4-ketocarbonsäuren der Formel (XXXVIII) beispielsweise, wenn man 2-Phenyl-3-oxo-adipinsäureester der Formel (XXXIX)

in welcher

15 A, B, D<sup>1</sup>, D<sup>2</sup>, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben und

R8 und R8' für Alkyl (insbesondere C1-C8-Alkyl) stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base oder Säure decarboxyliert (vgl. z.B. Organikum, 15. Auflage, Berlin, 1977, Seite 519 bis 521).

Die Verbindungen der Formel (XXXIX)

A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, X, Y, Z, R<sup>8</sup>, R<sup>8</sup>'

die oben angegebene Bedeutung haben,

sind neu.

5

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXXIX) beispielsweise,

wenn man Dicarbonsäurehalbesterchloride der Formel (XL),

in welcher

A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup> und R<sup>8</sup> die oben angegebene Bedeutung haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

oder Carbonsäureanhydride der Formel (XLI)

20

A, B, Q1 und Q2 die oben angegebene Bedeutung haben,

5 mit einem Phenylessigsäureester der Formel (XXXII)

$$Y = \bigvee_{Q \in \mathcal{Q}} \mathsf{OR}^{\mathsf{B}^{\mathsf{C}}}$$
 (XXXII)

in welcher

10 X, Y, Z und R8' die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base acyliert (vgl. z.B. M.S. Chambers, E. J. Thomas, D.J. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1987), 1228, vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

15

Die Verbindungen der Formeln (XL) und (XLI) sind teilweise bekannte Verbindungen der Organischen Chemie und/oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen.

Die bei dem obigen Verfahren (H) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (XI)

$$Q^3$$
 $Q^4$ 
 $Q^5$ 
 $Q^6$ 
 $Q^6$ 

in welcher

A, B, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, X, Y, Z und R<sup>8</sup> die oben angegebene Bedeutung haben,

5 sind neu.

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

Man erhält die 6-Aryl-5-ketocarbonsäureester der Formel (XI) beispielsweise, wenn 10 man 6-Aryl-5-ketocarbonsäuren der Formel (XLII)

in welcher

15 A, B, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

verestert, (vgl. z.B. Organikum, 15. Auflage, Berlin, 1977, Seite 499 und Herstellungsbeispiel).

20 Die 6-Aryl-5-ketocarbonsäuren der Formel (XLII)

in welcher

A, B, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

sind neu. Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen, beispielsweise wenn man

5 substituierte 2-Phenyl-3-oxo-heptandisäureester der Formel (XLIII)

$$\begin{array}{c|c}
CO_2R^{8'} \\
X Q^6 Q^5 Q^4 \\
O A B CO_2R^8
\end{array} (XLIII)$$

in welcher

10 A, B, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben und

R8 und R8' für Alkyl (bevorzugt C1-C6-Alkyl), stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base oder Säure verseift und decarboxyliert (vgl. z.B. Organikum, 15. Auflage, Berlin, 1977, Seite 519 bis 521 und Herstellungsbeispiel).

Die Verbindungen der Formel (XLIII)

$$\begin{array}{c|c}
CO_2R^8 \\
X & Q^6 & Q^5 & Q^4 \\
Q^6 & Q^5 & Q^4 \\
Q^8 & Q^8 & Q^8
\end{array}$$
(XLIII)

20 in welcher

A, B, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, X, Y, Z, R<sup>8</sup> und R<sup>8</sup>' die oben angegebene Bedeutung haben,

sind neu. Sie sind erhältlich,

wenn man Dicarbonsäureanhydride der Formel (XLIV),

5

$$Q^3$$
  $A$   $B$   $Q^4$   $Q^5$   $Q^6$   $Q^6$   $Q^6$   $Q^8$   $Q^8$ 

in welcher

A, B, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup> und Q<sup>6</sup> die oben angegebene Bedeutung haben,

10

mit einem substituierten Phenylessigsäureester der Formel (XXXII)

$$Y = \bigvee_{Q \in \mathcal{Q}} \mathsf{OR}^{g}$$
 (XXXII)

in welcher

15

X, Y, Z und R8' die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base kondensiert.

Die Verbindungen der Formel (XLIV) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren darstellen.

Die Verbindungen der Formel (XXXII) wurden bereits bei den Vorstufen für das Verfahren (B) beschrieben. Weiterhin erhält man Verbindungen der Formel (XXXII), indem man substituierte 1,1,1-Trichlor-2-phenylethane der Formel (XLV)

$$Y \longrightarrow X$$
 $CCI_3$ 
 $(XLV)$ 

5

in welcher

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

10

zunächst mit Alkoholaten (z.B. Alkalimetallalkoholaten wie Natriummethylat oder Natriumethylat) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. dem vom Alkoholat abgeleiteten Alkohol) bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, bevorzugt zwischen 20°C und 120°C, und anschließend mit einer Säure (bevorzugt eine anorganische Säure wie z.B. Schwefelsäure) bei Temperaturen zwischen -20°C und 150°C, bevorzugt 0°C und 100°C, umsetzt (vgl. DE 3 314 249).

15

Die Verbindungen der Formel (XLV) sind neu, sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen.

20

Man erhält die Verbindungen der Formel (XLV) beispielsweise, wenn man Aniline der Formel (XLVI)

$$\begin{array}{c} X \\ Y - \begin{array}{c} \\ \\ Z \end{array} \end{array} NH_2 \qquad (XLVI)$$

in welcher

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

5 in Gegenwart eines Alkylnitris der Formel (XLVII)

in welcher

10

15

R<sup>21</sup> für Alkyl, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl steht,

in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. eines aliphatischen Nitrils wie Acetonitril) bei einer Temperatur von -20°C bis 80°C, bevorzugt 0°C bis 60°C, mit Vinylidenchlorid (CH<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub>) umsetzt.

Die Verbindungen der Formel (XLVII) sind bekannte Verbindungen der Organischen chemie. Kupfer(II)-chlorid und Vinylidenchlorid sind lange bekannt und käuflich.

20

Die Verbindungen der Formel (XLVI) sind neu.

Man erhält beispielsweise Verbindungen der Formel (XLVI)

$$Y - \bigvee_{Z} NH_{2} \qquad (XLVI)$$

25

in welcher

## X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

wenn man Aniline der Formel (XLVI-a)

5

$$Y' - \bigvee_{7}^{X} NH_{2} \qquad (XLVI-a)$$

in welcher

- 10 X und Z die oben angegebene Bedeutung haben,
  - Y' für Halogen (bevorzugt für Brom) steht

mit Boronsäuren der Formel (XII)

15

in welcher

20 Y die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Lösungsmittels, einer Base und eines Katalysators (bevorzugt eines Palladiumkomplexes, wie z.B. Palladium-tetrakis(triphenylphosphin) umsetzt.

Die bei dem obigen Verfahren (I) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formeln (I-1'a) bis (I-8'-a), in welchen A, B, D, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, X und Z die

oben angegebene Bedeutung haben und Y' für Chlor und Brom, bevorzugt für Brom steht, sind teilweise bekannt (WO 96/35 664, WO 97/02 243) oder lassen sich gemäß den dort beschriebenen Verfahren oder nach Verfahren (A) bis (H) herstellen.

5 Die Boronsäuren der Formel (XII)

in welcher

10 Y die oben angegebene Bedeutung hat,

sind teilweise käuflich oder lassen sich nach allgemein bekannten Verfahren in einfacher Weise herstellen.

- Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (J), (K), (L), (M), (N), (O) und (P) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Säurehalogenide der Formel (XIII), Carbonsäureanhydride der Formel (XIV), Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethioester der Formel (XV), Chlormonothioameisensäureester oder Chlordithioameisensäureester der Formel (XVI), Sulfonsäurechloride der Formel (XVII), Phosphorverbindungen der Formel (XVIII) und Metallhydroxide, Metallalkoxide oder Amine der Formel (XIX) und (XX) und Isocyanate der Formel (XXI) und Carbamidsäurechloride der Formel (XXII) sind allgemein bekannte Verbindungen der Organischen bzw. Anorganischen Chemie.
- Die Verbindungen der Formeln (VII), (VIII), (IX), (XIII) bis (XXIII), (XXVI), (XXVII), (XXXVI), (XXXVI), (XLI) und (XLVI-a) sind darüber hinaus aus den eingangs zitierten Patentanmeldungen bekannt und/oder lassen sich nach den dort angegebenen Methoden herstellen.

10

15

20

Das Verfahren (A) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (II), in welcher A, B, D, X, Y, Z und R<sup>8</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol.

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

25

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

10

15

20

25

30

Das erfindungsgemäße Verfahren (A) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (II) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa doppeltäquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (B) ist dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Formel (III), in welcher A, B, X, Y, Z und R<sup>8</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol eingesetzt werden.

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natrium-

15

20

25

hydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (B) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (III) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (IV) in welcher A, B, W, X, Y, Z und R<sup>8</sup> die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Säure und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels intramolekular cyclisiert.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Chloroform, Ethylenchlorid, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol eingesetzt werden.

30 Gegebenenfalls kann auch die eingesetzte Säure als Verdünnungsmittel dienen.

PCT/EP99/01029 WO 99/43649

Als Säure können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen anorganischen und organischen Säuren eingesetzt werden wie z.B. Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure, Alkyl-, Aryl- und Haloalkylsulfonsäuren, insbesondere halogenierte Alkylcarbonsäuren wie z.B. Trifluoressigsäure.

- 116 -

5

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

10

15

20

Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (IV) und die Säure z.B. in äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch gegebenenfalls auch möglich, die Säure als Lösungsmittel oder als Katalysator zu verwenden.

Die Verfahren (D-α) und (D-β) sind dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (V) oder (VI), in welchen X, Y, Z, R<sup>8</sup> und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben mit Verbindungen der Formel (VII), in welcher A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

25 Als Verdünnungsmittel können bei den erfindungsgemäßen Verfahren (D-α) und (D-B) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Dioxan, Glykoldimethylether Tetrahydrofuran, und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid 30 und N-Methyl-pyrrolidon, sowie, nur im Fall, daß Verbindungen der Formel (VI)

10

15

20

25

30

eingesetzt werden, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol.

Als Base kommen in dem Fall, daß Verbindungen der Formel (V) eingesetzt werden, anorganische Basen, insbesondere Alkali- oder Erdalkalicarbonate wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Calciumcarbonat sowie organische Basen wie beispielsweise Pyridin oder Triethylamin in Betracht und in dem Fall, daß Verbindungen der Formel (VI) eingesetzt werden, Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>)-ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) in Betracht, ferner Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium, Alkalimmetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat und Kalium-tert.-butylat.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (D-α) und (D-β) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 150°C.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (D-α) und (D-β) werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (D-α) und (D-β) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (V) und (VII) oder (VI) und (VII) und die gegebenenfalls eingesetzte deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

10

15

30

Das erfindungsgemäße Verfahren (E) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Carbonylverbindungen der Formel (VIII) oder deren Enolether der Formel (VIII-a) mit Ketensäurehalogeniden der Formel (V) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (E) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid oder N-Methyl-pyrrolidon.

Als Säureakzeptoren können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante E) alle üblichen Säureakzeptoren verwendet werden.

Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecan (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin.

- Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante E) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Zweckmäßigerweise arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 220°C.
- Das erfindungsgemäße Verfahren (E) wird zweckmäßigerweise unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (VIII) und (V), in welchen A, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und Hal für Halogen steht, und gegebenenfalls die Säureakzeptoren im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist

20

25

WO 99/43649 PCT/EP99/01029

jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) zu verwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (F) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Thioamide der Formel (IX) mit Ketensäurehalogeniden der Formel (V) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante F)
alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar
sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether,
Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel,
wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon.

Als Säureakzeptoren können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) alle üblichen Säureakzeptoren verwendet werden.

Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecan (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Zweckmäßigerweise arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 220°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (F) wird zweckmäßigerweise unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (IX) und (V), in welchen A, X, Y und Z die

oben angegebenen Bedeutungen haben und Hal für Halogen steht und gegebenenfalls die Säureakzeptoren im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) zu verwenden.

5

10

15

20

25

30

Das Verfahren (G) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (X), inw elcher A, B, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, X, Y, Z und R<sup>8</sup> die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (G) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol eingesetzt werden.

Als Basen (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (G) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (Methyltrialkyl(C8-C10)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetall-alkoholate, wie Natriummethylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (G) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -75°C und 250°C, vorzugsweise zwischen -50°C und 150°C.

5

10

15

20

25

Das erfindungsgemäße Verfahren (G) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (G) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (X) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (H) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (XI), in welcher A, B, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, X, Y, Z und R<sup>8</sup> die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart von Basen einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (H) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol eingesetzt werden.

Als Basen (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (H) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden.

10

15

Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (Methyltrialkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetall-alkoholate, wie Natrium-methylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (H) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (H) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

- Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (H) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (XII) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.
- Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (I) sind Palladium(0)-Komplexe als Katalysator geeignet. Eingesetzt wird beispielsweise Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium. Es eignen sich auch Palladium(II)-Verbindungen wie Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid.
- Als Säureakzeptoren zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (I) kommen anorganische oder organische Basen in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise

Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydroxide, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natrium-, Kalium-, Barium- oder Ammoniumhydroxid. Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Ammoniumacetat, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumcarbonat, Natriumhydrogen- oder Kaliumhydrogencarbonat, Alkalifluoride, wie beispielsweise Kaliumfluorid, Cäsiumfluorid, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N.N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylbenzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

10

15

20

30

5

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (I) kommen Wasser, organische Lösungsmittel und beliebige Mischungen davon in Betracht. Beispielhaft seien genannt: aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Dicalin; halogenierte Methylcyclohexan. Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlor-, Trichlorethan oder Tetrachlorethylen; Ether, wie Diethyl-, Diisopropyl-, Methyl-t-butyl-, Methyl-t-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether oder Anisol; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, iso-, sek.- oder tert.-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonomethylether; Wasser.

25 Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (I) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und +140°C, bevorzugt zwischen 50°C und +100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (I) werden Boronsäure der Formel (XII) und Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) im molaren Verhältnis 1:1 bis 3:1, vorzugsweise 1:1 bis 2:1 eingesetzt. Vom Katalysator setzt WO 99/43649 PCT/EP99/01029

man im allgemeinen 0,005 bis 0,5 Mol, vorzugsweise 0,01 Mol bis 0,1 Mol pro Mol der Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) ein. Die Base setzt man im allgemeinen in einem Überschuß ein.

Das Verfahren (J-α) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) jeweils mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (XIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (J-α) alle gegenüber den Säurehalogeniden inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüberhinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zuläßt, kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

20

25

10

15

Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (J-α) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecen (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

WO 99/43649 PCT/EP99/01029

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (J-α) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (J-α) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) und das Carbonsäurehalogenid der Formel (XIII) im allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäurehalogenid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

10

Das Verfahren (J-ß) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (XIV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

15

20

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (J-ß) vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im übrigen kann auch ein im Überschuß eingesetztes Carbonsäureanhydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen beim Verfahren (J-ß) vorzugsweise diejenigen Säurebindemittel in Frage, die auch bei der Verwendung

von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen.

25

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (J-ß) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (J-ß) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) und das Carbonsäureanhydrid der

30

Formel (XIV) im allgemeinen in jeweils angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

- Im allgemeinen geht man so vor, daß man Verdünnungsmittel und im Überschuß vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.
- Das Verfahren (K) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) jeweils mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethiolestern der Formel (XV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.
- Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (K) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBU, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetalloxide, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (K) alle gegenüber den Chlorameisensäureestern bzw. Chlorameisensäurethiolestern inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (K) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Arbeitet man in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und eines Säurebindemittels, so liegen die Reaktionstemperaturen im allgemeinen zwischen -20°C und +100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (K) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

10

15

5

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (K) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethiolester der Formel (XV) im allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

- Das erfindungsgemäße Verfahren (L) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) jeweils mit Verbindungen der Formel (XVI) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.
- Beim Herstellungsverfahren (L) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlordithioameisensäureester der Formel (XVI) bei 0 bis 120°C, vorzugsweise bei 20 bis 60°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Sulfone, Sulfoxide, aber auch Halogenalkane.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat das Enolatsalz der Verbindungen (I-1-a) bis (I-8-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

20

10

15

Das erfindungsgemäße Verfahren (M) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) jeweils mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XVII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

25

Beim Herstellungsverfahren (M) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-1-a bis I-8-a) ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid der Formel (XVII) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

- 129 -

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindungen (I-1-a) bis (I-8-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

20

10

15

Das erfindungsgemäße Verfahren (N) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) jeweils mit Phosphorverbindungen der Formel (XVIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

25

Beim Herstellungsverfahren (N) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Formeln (I-1-e) bis (I-8-e) auf 1 Mol der Verbindungen (I-1-a) bis (I-8-a), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (XVIII) bei Temperaturen zwischen -40°C und 150°C, vorzugsweise zwischen -10 und 110°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Alkohole, Sulfide, Sulfone, Sulfoxide etc.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

10

15

30

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate oder Amine. Beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden der organischen Chemie. Die Reinigung der anfallenden Endprodukte geschieht vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum.

- Das Verfahren (O) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) mit Metallhydroxiden bzw. Metallalkoxiden der Formel (XIX) oder Aminen der Formel (XX), gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.
- Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (O) vorzugsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, aber auch Wasser eingesetzt werden.
  - Das erfindungsgemäße Verfahren (O) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

WO 99/43649 PCT/EP99/01029

Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen -20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (P) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) jeweils mit (P-α) Verbindungen der Formel (XXI) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder (P-β) mit Verbindungen der Formel (XXII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

10

20

25

5

Bei Herstellungsverfahren (P-α) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (XXI) bei 0 bis 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide.

Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als Katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat eingesetzt werden. Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

Beim Herstellungsverfahren (P-β) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid der Formel (XXII) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 0 bis 70°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe.

PCT/EP99/01029 WO 99/43649 - 132 -

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung (I-1-a) bis (I-8-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

5

10

15

20

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Triethylamin oder Pyridin genannt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

25 Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spp..

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina. 30

Aus der Ordnung der Collembola z.B. Onychiurus armatus.

WO 99/43649 PCT/EP99/01029

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus spp., Schistocerca gregaria.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica.

5 Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

10

25

30

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Reticulitermes spp..

Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp., Trichodectes spp., Damalinia spp..

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci, Thrips palmi, Frankliniella accidentalis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci,
Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus
ribis, Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis,
Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon
humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix
cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata
lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella xylostella, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Mamestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana, Cnaphalocerus spp..

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

15

20

10

5

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp..

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..

Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp..

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp..

5

10

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeichnen sich durch eine hohe insektizide und akarizide Wirksamkeit nach Blatt- und Bodenanwendung aus.

(Nephotettix cincticeps) und gegen die Larven der grünen Pfirsichblattlaus (Myzus

Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten einzetzen, wie beispielsweise gegen die Larven des Meerrettichblattkäfers (Phaedon cochleariae), gegen die Larven der grünen Reiszikade

persicae).

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

20

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

25

30

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und

pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

5

10

15

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

20

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

25

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

10

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

Besonders günstige Mischpartner sind z.B. die folgenden:

## Fungizide:

15 Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,

Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat, Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon,

20 Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,

Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol,

Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon,

Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,

Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon,

Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Alminium, Fosetyl-Natrium,

- 138 -

Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox,

Guazatin,

Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione,

Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und

10 Bordeaux-Mischung,

Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin,

Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin,
Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin,
Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb,
Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil,
Pyroquilon, Pyroxyfur,

20 Quinconazol, Quintozen (PCNB),

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolylfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol,

25 Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,

Uniconazol,

Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,

Zarilamid, Zineb, Ziram sowie

Dagger G,

30 OK-8705,

OK-8801,

- $\alpha$ -(1,1-Dimethylethyl)- $\beta$ -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
- α-(2,4-Dichlorphenyl)-β-fluor-b-propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
- $\alpha$ -(2,4-Dichlorphenyl)- $\beta$ -methoxy-a-methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
- $\alpha$ -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- $\beta$ -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-
- 5 triazol-1-ethanol,
  - (5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,
  - (E)-a-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,
  - {2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl}-carbaminsäure-1-isopropylester
- 10 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,
  - 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,
  - 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,
  - 1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,
  - 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,
- 15 1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,
  - 1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,
  - 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,
  - 2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,
  - 2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropancarboxamid,
- 20 2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,
  - 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,
  - 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,
  - 2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
  - 2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
- 25 2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl-ß-D-glycopyranosyl)-a-D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,
  - 2-Aminobutan,
  - 2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,
  - 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid.
- 30 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid, 2-Phenylphenol(OPP),

WO 99/43649 - 140 -

- 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
- 3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,
- 3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,
- 3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
- 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid, 5
  - 4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
  - 8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin,
  - 8-Hydroxychinolinsulfat.
  - 9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
- 10 bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat, cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol, cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin-
  - Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,
- 15 Kaliumhydrogencarbonat,

hydrochlorid,

- Methantetrathiol-Natriumsalz,
- Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,
- Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,
- Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,
- 20 N-(2,3-Dichlor-4-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid.
  - N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,
  - N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,
  - N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid.
  - N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
- 25 N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
  - N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,
  - N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid,
  - N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,
  - N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,
- 30 N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,
  - O.O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,

PCT/EP99/01029 WO 99/43649

O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioate, S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat, spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on.

## 5 Bakterizide:

15

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

## 10 Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin, Biopermethrin, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben,

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion. Carbosulfan, Cartap, 20 Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Cis-Resmethrin, Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine, Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon,

25 Dichlorvos, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,

Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopfthora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim,

30 Fenoxycarb, Fenoropathrin, Fenoropat Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flubrocythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, - 142 -

Flufenoxuron, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb,

Granuloseviren

Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,

5 Imidacloprid, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin,

Kernpolyederviren

Lambda-cyhalothrin, Lufenuron

Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoxyfenozide,

10 Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Monocrotophos,

Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A,

Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine,
Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen,
Pyriproxyfen,

Quinalphos,

Ribavirin

20 Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Sulfotep, Sulprofos,

Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Theta-cypermethrin, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin,

Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii

YI 5302

Zeta-cypermethrin, Zolaprofos

30 (1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanyliden)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat

- (3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat
- 1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imin
- 2-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol
- 5 2-(Acetlyoxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion
  - 2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
  - 2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
  - 3-Methylphenyl-propylcarbamat
  - 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol
- 4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3(2H)-pyridazinon
  - 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon
  - 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon
- 15 Bacillus thuringiensis strain EG-2348
  - Benzoesäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid
  - Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-ylester
  - [3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid
- Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd

  Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamat
  N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin
  - N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid
- N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N"-nitro-guanidin
  N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid
  - N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid
  - O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat
- Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

WO 99/43649 PCT/EP99/01029

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

15

10

5

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können weiterhin als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

30 <u>Dikotyle Unkräter der Gattungen:</u> Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca,

- 145 -

Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotola, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

5

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

10 Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cycnodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera, Aegilops, Phalaris.

15

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Sachharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese 20 Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung, z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Wiedeflächen sowie zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

25

WO 99/43649 PCT/EP99/01029

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zeigen starke herbizide Wirksamkeit und ein breites Wirkungsspektrum bei Anwendung auf dem Boden und auf oberirdische Pflanzenteile. Sie eignen sich in gewissem Umfang auch zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen, sowohl im Vorauflauf- als auch im Nachauflauf-Verfahren.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

10

15

20

25

30

5

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise Acetochlor, Acifluorfen(-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxydim(-sodium), Ametryne, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, Benazolin(-ethyl), Benfuresate, Bensulfuron(-methyl), Bentazon, Benzofenap, Benzoylprop(-ethyl), Bialaphos, Bifenox, Bispyribac(-sodium), Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butroxydim, Butylate, Cafenstrole, Caloxydim, Carbetamide, Carfentrazone(-ethyl), Chlomethoxyfen, Chloramben, Chloridazon, Chlorimuron(-ethyl), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Cinidon(-ethyl), Cinmethylin, Cinosulfuron, Clethodim, Clodinafop(-propargyl), Clomazone, Clomeprop, Clopyralid, Clopyrasulfuron(-methyl), Cloransulam(methyl), Cumyluron, Cyanazine, Cybutryne, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop(-butyl), 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Desmedipham, Diallate, Dicamba, Diclofop(-methyl), Diclosulam, Diethatyl(-ethyl), Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, Epoprodan, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron(-methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop(-P-ethyl), Flamprop(-isopropyl), Flamprop(-isopropyl-L), Flamprop(-methyl), Flazasulfuron, Fluzzifop(-Pbutyl), Fluazolate, Flucarbazone, Flufenacet, Flumetsulam, Flumiclorac(-pentyl), Flumioxazin, Flumipropyn, Flumetsulam, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen(-ethyl), Flupoxam, Flupropacil, Flurpyrsulfuron(-methyl, -sodium), 5

10

15

20

25

30

Flurenol(-butyl), Fluridone, Fluroxypyr(-meptyl), Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet(-methyl), Fluthiamide, Fomesafen, Glufosinate(-ammonium), Glyphosate(isopropylammonium), Halosafen, Haloxyfop(-ethoxyethyl), Haloxyfop(-P-methyl), Hexazinone, Imazamethabenz(-methyl), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Iodosulfuron, Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, MCPP, Mefenacet, Mesotrione, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, (alpha-)Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron(-methyl), Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxasulfuron, Oxaziclomefone, Oxyfluorfen, Paraquat, Pelargonsäure, Pendimethalin, Pentoxazone, Phenmedipham, Piperophos. Pretilachlor, Primisulfuron(-methyl), Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propisochlor, Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyraflufen(-ethyl), Pyrazolate, Pyrazosulfuron(-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyriminobac(-methyl), Pyrithiobac(-sodium), Quinchlorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop(-P-ethyl), Quizalofop(-P-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazone, Sulfometuron(-methyl), Sulfosate, Sulfosulfuron, Tebutam, Tebuthiuron, Tepraloxydim, Terbuthylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron(methyl), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron(-methyl), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin und Triflusulfuron.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt

5

10

15

20

werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp..

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp..

25

30

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp.,

Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp..

Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp.,

Senopsylla spp., Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp..

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattela germanica, Supella spp..

Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta-sowie Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodorus spp., Otabius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemaphysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp..

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..

25

30

20

15

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und

Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitonal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

15

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

Außerdem wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

25

20

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

30 Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

5

#### Hautflügler wie

Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

#### Termiten wie

10 Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

#### Borstenschwänze wie

15 Lepisma saccharina.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz und Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

20

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen: Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

25

Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

10

WO 99/43649

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

20

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

25

30

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle

5

10

25

oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise - Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, daß das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und daß das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches durch ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

30 Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

15

20

25

30

5

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällem vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder

Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organischchemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

10

5

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

20

25

30

15

Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner seien Insektizide, wie Chlorpyriphos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron und Triflumuron, sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolylfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octyl-isothiazolin-3-on genannt.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

## **Beispiel**

## Myzus-Test

5 Lösungsmittel:

1 Gewichtsteil Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea), die stark von der Pfirsichblattlaus (Myzus persicae) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

15

10

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Blattläuse abgetötet wurden.

20 Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

# Tabelle

pflanzenschädigende Insekten

# Myzus-Test

Wirkstoff	Wirkstoffkon- zentration in %	Abtötungsgrad in % nach 6 Tagen
Bsp. I-1-a-4		
H <sub>3</sub> C O OH H <sub>3</sub> C	0,1	95

PCT/EP99/01029

## Beispiel

### Nephotettix-Test

5 Lösungsmittel: 7 Gewichts

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Reiskeimlinge (Oryza sativa) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven der Grünen Reiszikade (Nephotettix cincticeps) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

15

10

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Zikaden abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Zikaden abgetötet wurden.

In diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

# Tabelle

pflanzenschädigende Insekten

# Nephotettix-Test

Wirkstoff	Wirkstoffkon- zentration in %	Abtötungsgrad in % nach 6 Tagen
Bsp. I-1-a-3  OH <sub>3</sub> C  OH CI	0,1	100
Bsp. I-1-a-4  O H <sub>3</sub> C OH H <sub>3</sub> C OH	0,1	100

## **Beispiel**

## Phaedon-Larven-Test

5 Lösungsmittel: 7

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerrettichkäfers (Phaedon cochleariae) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

15

10

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Käferlarven abgetötet wurden.

In diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

# Tabelle

pflanzenschädigende Insekten

# Phaedon-Larven-Test

Wirkstoff	Wirkstoffkon- zentration in %	Abtötungsgrad in % nach 7 Tagen
Bsp. I-1-a-3  OH <sub>3</sub> C  OH CI	0,1	100
Bsp. I-1-a-4	0,1	100

## **Beispiel**

#### Post-emergence-Test

5 Lösungsmittel:

5 Gewichtsteile

Aceton

Emulgator:

1 Gewichtsteil

Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 bis 15 cm haben, so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Nach 3 Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiiert in 5 Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

#### Es bedeuten:

20

10

15

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 %

totale Vernichtung

## Post-emergence / Gewächshaus

=

25

	g ai./ha	Zuckerrüben	Avena fatua	Setaria	Sinapis	
Bsp. I-1-a-2	250	20	70	100	70	
	g ai./ha	Avena fatua	Setaria	Abutilon	Amaranthus	
Bsp. I-1-a-4	250	90	100	80	80	

#### Beispiel

#### Pre-emergence-Test

5 Lösungsmittel:

5 Gewichtsteile

Aceton

Emulgator:

1 Gewichtsteil

Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

20

10

15

Es bedeuten:

0%

keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 %

totale Vernichtung

25

#### Pre-emergence / Gewächshaus

	g ai./ha	Alopecurus	Setaria	Amaranthus   Galium		
Bsp. I-1-a-3	250	100	100	100	90	

## Beispiel I-1-a-1

$$H_3C$$
 $H_3C$ 
 $H_3C$ 

Unter Argon versetzt man 1,1 g 3-[(4-Brom-2-ethyl-6-methyl)-phenyl]-5-isopropyl-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion gemäß Beispiel I-1-a-4 aus WO 97/02243 in 20 ml 1,2-Dimethoxyethan mit 0,6 g 4-Chlorphenylboronsäure und 180 mg Tetrakis(triphenyl-phosphin)palladium. Man rührt 15 Min. bei 20°C, gibt dann 15 ml 20 %ige wäßrige Natriumcarbonatlösung zu und rührt einen Tag bei 80°C. Dann wird filtriert, das Filtrat mit Wasser versetzt und die wässrige Phase angesäuert. Man saugt ab und erhält 0,75 g Produkt (65 % der Theorie).

Fp.: 245°C

15

In Analogie zu Beispiel (I-1-a-1) und (I-1-a-43) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I-1-a) erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-1-a)

BspNr.	х	Z	V <sup>1</sup>	V <sup>2</sup>	D	A	В	Fp.°C	Iso-
									mer
I-1-a-2	CH <sub>3</sub>	СН3	4-Cl	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	> 240	В
I-1-a-3	CH <sub>3</sub>	CI	4-Cl	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(	CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	211	ß
I-1-a-4	CH <sub>3</sub>	CI	4-Cl	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(	CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	>230	В
						(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -			
I-1-a-5	CH <sub>3</sub>	СН3	4-Cl	H	Н	-CH <sub>2</sub> -O-(	CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	>240	-
I-1-a-6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	Н	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>		>240	-
1-1-a-7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CI	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(	СНСН <sub>3</sub> -(СН <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	188	ß
I-1-a-8	CH <sub>3</sub>	CI	4-Cl	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(	O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	165-167	-
I-1-a-9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CI	4-Cl	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(	СНОСН3-(СН2)2-	>240	В
I-1-a-10	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CI	4-CI	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(	CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	>240	ß
I-1-a-11	CH <sub>3</sub>	CI	4-Cl	Н	Н	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	>240	-
I-1-a-12	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	Н	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	>240	-
I-1-a-13	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CI	Н	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	218	-
I-1-a-14	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	Н		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	>240	-
I-1-a-15	СН3	CH <sub>3</sub>	3-Cl	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		135	В
I-1-a-16	СН3	CH <sub>3</sub>	2-Cl	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHOCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		>245	ß
I-1-a-17	СН3	CH <sub>3</sub>	4-CI	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		-
l-1-a-18	СН3	CH <sub>3</sub>	4-CI	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C	CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	>245	ß
1-1-a-19	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(	CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	>245	ß
l-1-a-20	СН3	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	Н	-СН2-СН	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	>245	В
I-1-a-21	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CI	H	-(CI	H <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	Н	>240	-
I-1-a-22	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CI	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н	Н	>249	-
I-1-a-23	СН3	CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	Н	-CH <sub>2</sub> -O-(		148	-
l _	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	Н	-CH <sub>2</sub> -O-(		>250	-
I-1-a-25		CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	Н	-CH <sub>2</sub> -O-(	CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	>250	-
I-1-a-26	CH <sub>3</sub>	Cl	4-CI	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		>250	-
1-1-a-27	CH <sub>3</sub>	CI	3-CF <sub>3</sub>	5-CF <sub>3</sub>	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		>250	-
I-1-a-28	CH <sub>3</sub>	Cl	4-CF <sub>3</sub>	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		>250	-
1-1-a-29	CH <sub>3</sub>	CI	2-Cl	4-C1	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		>250	-
I-1-a-30	CH <sub>3</sub>	CI	3-CI	5-Cl	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		>250	-
1-1-a-31	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	СНСН <sub>3</sub> -(СН <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	>250	-

BspNr.	X	Z	VI	V <sup>2</sup>	D	A	В	Fp.°C	Iso-
I-1-a-32	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-CF <sub>3</sub>	5-CF <sub>3</sub>	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C	нсн <sub>3</sub> -(сн <sub>2)2</sub> -	242-244	ß
I-1-a-33	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CF <sub>3</sub>	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C	HCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	>250	В
I-1-a-34	CH <sub>3</sub>	СН3	4-Ci	Н	Н	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	Wachs	-
I-1-a-35	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> h <sub>5</sub>	2-Cl	4-CI	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C	HCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	>250	ß
l-1-a-36	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Cl	5-CI	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C	HCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	>250	В
I-1-a-37	СН3	CH <sub>3</sub>	2-CI	4-CI	Н	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	115-117	-
I-1-a-38	СН3	CH <sub>3</sub>	3-Cl	5-CI	Н	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	233-234	-
I-1-a-39	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CI	4-Cl	Н	Н	СН3	CH <sub>3</sub>	>250	-
I-1-a-40	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	3-Cl	5-CI	Н	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>		-
I-1-a-41	CH <sub>3</sub>	CI	4-Cl	Н	Н	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	>250	-
l-1-a-42	СН3	CI	3-CF <sub>3</sub>	5-CF <sub>3</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	>250	† <del>-</del>
I-1-a-43	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	Н	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	>250	1-
I-1-a-44	CH <sub>3</sub>	СН3	4-CH <sub>3</sub>	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(	CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	>235	ß
1-1-a-45	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub>	5-F	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(	CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	>235	ß
I-1-a-46	СН3	СН3	2-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -0	CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	168	В
l-1-a-47	СН3	СН3	2-OCH <sub>3</sub>	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(	CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		В
I-1-a-48	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -0	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		ß
I-1-a-49	CH <sub>3</sub>	СН3	2-Cl	4-CI	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		В
I-1-a-50	СН3	СН3	2-Cl	3-Cl	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -0	CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	>235	ß

# Beispiel I-1-b-1

$$H_3C$$
 $OH_3C$ 
 $OH_3C$ 
 $CH_3$ 

5

Zu 1,58 g der Verbindung gemäß Beispiel I-1-a-19 in 40 ml absolutem Essigsäureethylester gibt man zunächst 0,67 ml (4,8 mmol) Triethylamin und dann bei Rückflußtemperatur 0,5 ml (0,005 mol) Isobuttersäurechlorid in 5 ml absolutem Essigsäureethylester. Bei dieser Temperatur wird gerührt, bis die Reaktion beendet ist (dünnschichtchromatographische Kontrolle). Dann wird eingeengt, in Methylenchlorid aufgenommen, 2 mal mit 30 ml 0,5 N NaOH gewaschen, getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird aus Methyl-tert.-butylether (MTBE)/n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute 1,27 g (68 % der Theorie). Fp.: >247°C.

In Analogie zu Beispiel (I-1-b-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I-1-b) erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-1-b)

$$R^1$$
 $A$ 
 $B$ 
 $DN$ 
 $V^2$ 
 $V^1$ 
 $(I-1-b)$ 

15

BspNr.	X	Z	VI	V <sup>2</sup>	D	Α	В	R	Fp. °C	Isomer
I-1-b-2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	Н	-(СН <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -СН	ICH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -	>247	ß
I-1-b-3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-C1	Н	Н	-CH <sub>2</sub> -CHCI	H <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	>247	ß
I-1-b-4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CI	Н	Н	-CH <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		CI-CI-	>254	В
I-1-b-5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CI	Н	Н	-СН2-СНО	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	236	В
I-1-b-6	СН3	CH <sub>3</sub>	4-CI	Н	Н	-CH <sub>2</sub> -CHO	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	CI—N=	>247	В
I-1-b-7	CH <sub>3</sub>	СН3	3-CI	Н	Н	-СН2-СНО	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	238	В

## Beispiel I-1-c-1

Zu 0,35 g der Verbindung gemäß Beispiel I-1-a-12 und 0,15 ml Triethylamin in 30 ml Methylenchlorid gibt man bei -10°C bis 0°C 0,15 g Chlorameisensäure in 5 ml Methylenchlorid und rührt noch 2 Stunden bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch wird über Kieselgel mit Methylenchlorid/Essigester 5:3 als Laufmittel filtriert, dann wird eingeengt, in wenig Methylenchlorid gelöst und das Produkt durch Zugabe von Hexan gefällt. Ausbeute 0,23 g (56 % der Theorie). Fp.: 129°C.

In Analogie zu Beispiel (I-1-c-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I-1-c) erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-1-c)

$$R^2$$
 $M$ 
 $A$ 
 $B$ 
 $DN$ 
 $V^2$ 
 $V^1$ 
(I-1-c)

Bsp	X	Z	VI	V <sup>2</sup>	D	A	В	L	М	R <sup>2</sup>	Fp. °C	Isomer
Nr.												
I-1-c-2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CI	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	0	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	>240	ß
I-1-c-3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	Н	-CH <sub>2</sub> -CHCH <sub>2</sub>	<sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	0	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	>240	ß
I-1-c-4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC	OCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	0	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	202	ß
I-1-c-5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CI	Н	Н	-(СН <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -СНС	OCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	0	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	214	ß
I-1-c-6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CI	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC	)СН <sub>3</sub> -(СН <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	0	0	<b>○</b>	248	ß
l-1-c-7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CI	Н	Н	-(СН <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -СНС	)СН <sub>3</sub> -(СН <sub>2)2</sub> -	O	0		239	В

## Beispiel I-2-a-1

5.

10

1,0 g (2,6 mmol) 3-[(2,6-Dimethyl-4-brom)-phenyl]-5,5-[(3-methoxy)-pentamethylen]-4-hydroxy-Δ³-dihydrofuran-2-on gemäß Beispiel I-2-a-15 aus WO 97/02243 werden in 20 ml Diethoxyethan suspendiert, 0,5 g (3,2 mmol) 4-Chlorphenylboronsäure und 180 mg (0,156 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium zugegeben und 15 Min. bei Raumtemperatur gerührt, anschließend werden 13 ml 20 %ige Natriumcarbonatlösung zugesetzt und 24 h bei 80°C gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde eingeengt, zwischen wäßriger Zitronensäure und Methylenchlorid verteilt, getrocknet und eingeengt. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt zwischen 1N NaOH und Methylenchlorid verteilt, die wäßrige Phase angesäuert, das ausgefallene Produkt abgesaugt und getrocknet.

- 170 -

Ausbeute: 0,38 g (35 % d. Th.) kristalliner Feststoff

Fp.: 215-217°C

## Beispiel I-2-a-5

Zu 7,82 mmol der Verbindung gemäß Beispiel (III-1) in 10 ml DMF tropft man langsam 9,4 ml einer 1 M Lösung von Kalium-tert.-butylat in DMF und rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Man rührt noch 2 Stnden und saugt ab.

Ausbeute: 2,78 g, Fp. 285-287°C.

15

20

5

Analog zu Beispiel (I-2-a-1) und (I-2-a-5) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I-2-a) erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-2-a)

BspNr.	X	Z	V <sup>1</sup>	V <sup>2</sup>	A	В	Fp. °C
I-2-a-2	Cl	Н	4-Cl	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
I-2-a-3	CH <sub>3</sub>	Cl	4-Cl	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC	OCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	157-160
I-2-a-4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC	OCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	212-215
I-2-a-5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	285-287
I-2-a-6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	-(C	CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	263-266
I-2-a-7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	-(C	CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	242-244
I-2-a-8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	-CH <sub>2</sub> -CH	-CH <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	
I-2-a-9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH	HCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	249-251
I-2-a-10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	-CH <sub>2</sub> -C	O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	255-258
I-2-a-11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	274-276
I-2-a-12	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	-CH <sub>2</sub> -CHC	H <sub>3</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	168-170
I-2-a-13	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	
I-2-a-14	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н		$\nearrow$	225-228

## Beispiel I-2-b-1

5

10

Zu 1,03 g der Verbindung gemäß Beispiel I-2-a-5 in 20 ml Methylenchlorid gibt man 0,32 g Triethylamin und dann 0,33 g Isobuttersäurechlorid. Man rührt über Nacht, schüttelt den Ansatz mit verdünnter wäßriger Citronensäure und 1 N NaOH, trocknet und engt die organische Phase ein. Ausbeute 1.16 g.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.05 ppm (d, 6H); 1.55 ppm (s, 6H); 2,25 ppm (s, 6H); 2.65 ppm (m, 1H), 7.25-7.50 ppm (m, 6H).

Analog zu Beispiel (I-2-b-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I-2-b) erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-2-b)

$$R^1$$
  $O$   $X$   $V^2$   $V^1$   $V^1$ 

10

Bsp	X	Z	VI	V <sup>2</sup>	A B	RI	Fp. °C
Nr.							
I-2-b-2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	Öl
I-2-b-3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	Öl
I-2-b-4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	-CH <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	- i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	Öl
I-2-b-5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> )	2- i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	ÖI
I-2-b-6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	-CH <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	Öl
I-2-b-7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	Öl
I-2-b-8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	-CH <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -O-(CH <sub>2</sub> )	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	Öl
I-2-b-9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH	<sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	Öl

## Beispiel I-2-c-1

$$H_5C_2O$$
 $CH(CH_3)_2$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

5 Analog zu Beispiel (I-2-b-1) erhält man die oben gezeigte Verbindung ausgehend von der Verbindung gemäß Beispiel (I-2-a-13) und Chlorameisensäureisopropylester.

## Beispiel I-3-a-1

10

15

45,0 g (81 mmol) der Verbindung gemäß Beispiel (IV-1) werden in 91 ml Trifluoressigsäure und 210 ml Toluol über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen wird der Rückstand in 200 ml MTBE und 600 ml Wasser aufgenommen und durch Zugabe von NaOH pH 14 eingestellt. Man tropft die organische Phase in 1 l N HCl, rührt 2 Stunden, saugt ab, wäscht mit Cyclohexan und trocknet. Ausbeute 18,3 g (57 % der Theorie). Fp.: >250°C.

## Beispiel I-3-b-1

Zu 2,0 g der Verbindung gemäß Beispiel (I-3-a-1) und 1,04 ml Triethylamin in 15 ml absolutem Methylenchlorid tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 0,79 ml Isovaleriansäurechlorid in 3 ml absolutem Methylenchlorid und rührt noch 2 Stunden bei Raumtemperatur. Man wäscht mit 10 %iger wäßriger Citronensäure und extrahiert mit Methylenchlorid. Die organische Phase wird mit 1N NaOH gewaschen, getrocknet und eingeengt. Ausbeute 2,1 g (87 % der Theorie) eines Öls.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): $\delta$  = 0,9 (dd, 6 H, CH/CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1,4 - 2,0 (m, 10H, Cyclohexyl) 2,15 (s, 6H, 2 x Ar-CH<sub>3</sub>), 7,4 - 7,7 (m, 6H, Ar-H) ppm.

## 15 Beispiel I-3-c-1

5

Analog zu Beispiel (I-3-b-1) erhält man die oben gezeigte Verbindung durch Umsetzung der Verbindung gemäß Beispiel (I-3-a-1) mit Chlorameisensäureethylester. Ausbeute 2,1 g (89 % der Theorie). Fp. 167 bis 170°C.

## Beispiel (I-5-a-1)

Zu 2,6 g der Verbindung gemäß Beispiel (I-5-a-1) aus WO 97/02 243 in 21 ml Dimethoxyethan und 18 ml 1N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung werden 1,8 g 4-Chlorphenylboronsäure und 266,3 mg Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid gegeben. Man rührt über Nacht unter Rückfluß, säuert mit verdünnter HCl an und engt ein. Der Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel Cyclohexan/Essigsäureethylester  $4/1 \rightarrow 2/1$ ). Ausbeute 2,55 g (89 % der Theorie); Fp.: >250°C.

# 15

10

## Beispiel (I-5-a-2)

Analog zu Beispiel I-5-a-1 erhält man die oben gezeigte Verbindung ausgehend von der Verbindung gemäß Beispiel (I-5-a-6) aus WO 97/02 243. Fp. 107-108°C.

## Beispiel I-7-a-1

5

## 1,5 g (4,3 mmol) der Verbindung der Formel

10

werden in 10 ml Dimethoxyethan gelöst und mit 10 ml 1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung versetzt. Man gibt 1,0 g (6,45 mmol) p-Chlorphenylboronsäure und zuletzt als Katalysator 254 mg (0,22 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> zu (Ph = Phenyl). Man erhitzt über Nacht unter Rückfluß, filtriert und wäscht mit Essigsäureethylester nach. Das Filtrat wird mit Wasser versetzt und je 3 mal mit Essigsäureethylester und Methyl-tert.-butylether (MTBE) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingeengt.

15

20

Rohausbeute: 1,85 g.

Nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester 15/1 erhält man 100 mg der oben gezeigten Verbindung.

Man erhält zwei weitere Fraktionen (300 mg und 400 mg), Rotamere des cis-Isomeren.

## Beispiel I-7-a-2

20,5 g der Verbindung gemäß Beispiel (X-1) in 50 ml absolutem DMF werden mit 8,44 g Kalium-tert.-butylat versetzt und 1 Stunde auf 80°C erwärmt. Die Mischung wird unter Eiskühlung langsam in 21 1N HCl gegeben. Man extrahiert mit Methylenchlorid, trocknet und engt ein. Ausbeute 18 g (95 % der Theorie), Fp.: 192-195°C.

10

Analog zu Beispiel (I-7-a-1) und (I-7-a-2) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I-7-a) erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-7-a):

$$Q^{1} \longrightarrow Q^{2} \longrightarrow Z$$

$$V^{2}$$

$$V^{1}$$

15

Bsp	X	Z	VI	V <sup>2</sup>	В	A	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	Fp. °C
Nr.									
I-7-a-3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Cl	Н		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	Н	Н	>250
I-7-a-4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	-	H	>250
I-7-a-5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Cl	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	-	Н	211-
									213
I-7-a-6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	H	-(CH <sub>2</sub> )	3-CHCH3-CH2-	H	Н	243-
									244
I-7-a-7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-C1	Н	-(CH <sub>2</sub> )	<sub>3</sub> -CHCH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	Н	Н	Wachs

#### Beispiel I-7-b-1

5

Analog zu Beispiel (I-3-b-1) erhält man die oben gezeigte Verbindung durch Umsetzung der Verbindung gemäß Beispiel (I-7-a-1) mit Isobuttersäurechlorid. Fp.: Öl.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz; DMSO): $\delta = 0.9-1.0$  (d, 6H, HC-CH<sub>3</sub>); 1,2-2.0 (m, 8H, Cyclohexyl-H); 2,1 2,15 (s, 6H, 2 x ArCH<sub>3</sub>); 2,65 (m, 1H, CHCH<sub>3</sub>); 7,4 (s, 2H, Ar-H); 7,5-7,7 (d. 4H, Ar-H) ppm.

#### Beispiel I-7-b-2

15

20

Analog zu Beispiel (I-3-b-1) erhält man die oben gezeigte Verbindung durch Umsetzung der Verbindung gemäß Beispiel (I-7-a-5) mit Isobuttersäurechlorid als Öl.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz; DMSO):δ = 1-1,1 (d. 6H, CH-C $\underline{H}_3$ ), 42,0 (m, 8H, Cyclohexyl-H); 2,15, 2,2 (s. 6H, 2 x ArCH<sub>3</sub>); 2,6 (m, 1H, C $\underline{H}$ -CH<sub>3</sub>); 2,9, 3,4 (m, 2H, Cyclohexyl C-H); 7,3-7,6 (m, 6H, Ar-H) ppm.

5

Analog zu Beispiel (I-7-b-1) bzw. gemäß den allgemeinen angaben zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I-7-b) erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-7-b)

$$R^1$$
  $Q^1$   $Q^2$   $Q^2$ 

10

Bsp	Х	Z	VI	V <sup>2</sup>	В	Α	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	RI	Fp. ℃
Nr.										
I-7-b-3	СН3	СН3	4-Cl	Н	-(CF	2)5-	Н	H	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Öl

#### Beispiel I-7-c-1

Analog zu Beispiel (I-3-b-1) erhält man die oben gezeigte Verbindung durch Umsetzung der Verbindung gemäß Beispiel (I-7-a-2) mit Chlorameisensäureethylester als Wachs.

## 5 Beispiel I-8-a-1

6,0 g der Verbindung gemäß Beispiel (XI-1) werden in 20 ml DMF vorgelegt, mit 2,63 g Kalium-tert.-butylat versetzt und 1 Stunde auf 80°C erwärmt. Dann gibt man langsam unter Eiskühlung in 1 l 1N HCl, saugt ab und trocknet. Ausbeute 5,15 g (93 % der Theorie). Fp.: 222-224°C.

#### Beispiel I-8-a-2

15

Analog zu Beispiel (I-8-a-1) erhält man

20 vom Fp. 117-122°C.

## Beispiel I-8-b-1

$$CH_3$$
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CI$ 

Analog zu Beispiel (I-3-b-1) erhält man die oben gezeigte Verbindung durch Umsetzung der Verbindung gemäß Beispiel (I-8-a-1) und Isovaleriansäurechlorid als Öl.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>): $\delta$  = 0,55 (d, 6H, CH(C<u>H</u><sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,2 (s, 6H, C(C<u>H</u><sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,6 (m, 1H, C<u>H</u>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,1 (s, 6H, 2 x Ar-CH<sub>3</sub>), 7,3-7,65 (m, 6H, Ar-H) ppm.

#### Beispiel I-8-b-2

$$CH_3$$
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

15

10

Analog zu Beispiel (I-3-b-1) erhält man die oben gezeigte Verbindung durch Umsetzung der Verbindung gemäß Beispiel (I-8-a-2) mit Isovaleriansäurechlorid als Öl.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>):δ = 0,55 (d, 6H, CH(C<u>H</u><sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,2 (s, 6H, C(C<u>H</u><sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,6 (m, 1H, C<u>H</u>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,0:2,7 (t, 2x2H, C<u>H</u><sub>2</sub>-C<u>H</u><sub>2</sub>), 2,05 (s, 6H, 2 x Ar-CH<sub>3</sub>), 7,3-7,65 (m, 6H, Ar-H) ppm.

## 5 Beispiel I-8-c-1

$$CH_3$$
 $CH_3$ 
 $CI$ 
 $CH_3$ 
 $CI$ 
 $CH_3$ 
 $CI$ 

Analog zu Beispiel (I-3-b-1) erhält man die oben gezeigte Verbindung durch

Umsetzung der Verbindung gemäß Beispiel (I-8-a-1) mit Chlorameisensäureethylester als wachsartige Substanz.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>): $\delta$  = 1,05 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 1,2 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,1 (s, 6H, 2 x Ar - CH<sub>3</sub>), 2,45:2,7 (s, 2x2H, CH<sub>2</sub>), 4,1 (q, 2H, CH<sub>2</sub>-CH3) 7,35-7,7 (m, 6H, Ar-H) ppm.

#### Beispiel I-8-c-2

Analog zu Beispiel I-3-b-1 erhält man die oben gezeigte Verbindung durch Umsetzung der Verbindung gemäß Beispiel (I-8-a-2) mit Chlorameisensäureethylester als wachsartige Substanz.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>): $\delta$  = 1,05 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 1,15 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,0 : 2,7 (t, 2x2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) 2,05 (s, 6H, 2 x Ar-CH<sub>3</sub>), 4,05 (q, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) 7,3-7,7 (m, 6H, Ar-H) ppm.

#### Beispiel II-1

10

15

20

Bei einer Temperatur von 30 bis 40°C tropft man 7,75 g der Verbindung gemäß Beispiel XXIX-1 in 80 ml Methylenchlorid zu 10,3 g konzentrierter Schwefelsäure und rührt noch 2 Stunden bei dieser Temperatur. Dann tropft man 14 ml Methanol zu und rührt weitere 6 Stunden bei 70°C. Dann gießt man auf 110 g Eis, extrahiert mit Methylenchlorid, wäscht mit wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, trocknet und engt ein. Nach Umkristallisation aus MTBE/n-Hexan wird säulenchromatographisch an Kieselgel weiter gereinigt (Laufmittel Methylenchlorid/Essigsäureethylester 5/3). Ausbeute 4,24 g (50 % der Theorie). Fp.: 142°C.

#### **Beispiel II-2**

Zu 4,57 g 3-Methyl-1-amino-cyclohexancarbonsäure-methylester x Hydrochlorid und 10 g gemahlenes K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 20 ml Acetonitril tropft man bei 5 bis 10°C 5,86 g 2,6-Dimethyl-4-(4-chlorphenyl)-phenylessigsäurechlorid gemäß Beispiel (XXIV-1) in 10 ml Acetonitril und rührt noch 3 Stunden bei Raumtemperatur. Man gießt in 200 ml Eiswasser, saugt ab, nimmt in Methylenchlorid auf, trocknet und engt ein. Es wird aus MTBE/n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute 7,12 g (83 % der Theorie), Fp.: 169°C.

In Analogie zu den Beispielen (II-1) und (II-2) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung von Verbindungen der Formel (II) erhält man folgende Verbindungen der Formel (II)

Bsp	X	Z	VI	V <sup>2</sup>	D	A	В	R8	Fp.	Iso-
Nr.									°C	тег
II-3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Cl	Н	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	88	ß
II-4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	127	ß
II-5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-Cl	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	75	В
II-6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CI	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	179	-
11-7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CI	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-OCHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	146	В
11-8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CI	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-СНСН <sub>3</sub> -(СН <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	СН3	167	В
11-9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-СНОСН <sub>3</sub> -(СН <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	159	В
II-10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub>	5-F	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-СНОСН <sub>3</sub> -(СН <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	138	ß
11-11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-СНОСН <sub>3</sub> -(СН <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	71	В
II-12	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		СН3	133	ß
11-13	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-OCH <sub>3</sub>	Н	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	156	ß
11-14	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	169	ß
11-15	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-C1	4-Cl	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		СН3	125	ß
II-16	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-Cl	3-Cl	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	СН3	127	ß
11-17	СН3	CH <sub>3</sub>	4-CI	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	Н		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	ÖΙ	-
11-18	СН3	СН3	4-Cl	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	S-CH <sub>2</sub> - H		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	81	-
II-19	CH <sub>3</sub>	СН3	4-Cl	Н	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	119	-

#### **Beispiel XXIX-1**

5

10

Zu 3,7 g 2-Amino-2,3-dimethyl-buttersäurenitril und 13,8 g gemahlenem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 30 ml Acetonitril tropft man bei 5 bis 10°C 8,79 g 2,6-Dimethyl-4-(4-chlorphenyl)-phenylessigsäurechlorid in 15 ml Acetonitril und rührt noch 3 Stunden bei Raumtemperatur. Man gießt in 250 ml Eiswasser, saugt ab und wäscht mit Wasser. Man nimmt in Methylenchlorid auf, trocknet und engt ein. anschließend wird chromatographisch aus Kieselgel gereinigt (Laufmittel n-Hexan/Essigsäureethylester 3/1). Ausbeute 8,24 g (74 % der Theorie), Fp. 180°C.

#### Beispiel (III-1)

$$H_3C$$
 $O$ 
 $OC_2H_5$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

5

Das Gemisch aus 2,29 g der Verbindung gemäß Beispiel (XXIV-1) und 1,03 g Hydroxyisobuttersäureethylester wird über Nacht auf 140°C erhitzt.

GC/MS: m/e = 115 (8 %), 179 (34 %), 229 (100 %), 256 (12 %), 388 (20 %).

10

In Analogie zu Beispiel (III-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung von Verbindungen der Formel (III) erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-2-a)

BspNr.	X	Z	VI	V <sup>2</sup>	A	В	R <sup>8</sup>	Fp. °C
III-2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CI	Н	-(CH	2)4-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Öl*
III-3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	-(CH	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		Öl*
III-4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	H	-CH <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Öl*
III-5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Öl*
III-6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	-CH <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Öl*
III-7	CH <sub>3.</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Öl*
III-8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н	-CH <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Öl*
III-9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Cl (CH <sub>2</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Öl*
III-10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	Н		$\nearrow$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Öl*

\* Die Identität wurde mit GCIMS nachgewiesen und die Rohprodukte direkt zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I-2-a) eingesetzt.

5

## Beispiel (IV-1)

# 10 A: 15,0 g der Verbindung

9,63 g Thionylchlorid und 1 Tropfen DMF wurden 5 Minuten bei Raumtemperatur und dann bei 100°C gerührt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Dann wird eingeengt und im Hochvakuum getrocknet.

B: Zu 45,8 ml (96,3 mmol) einer Lithiumdiisopropylamid (LDA)-Lösung in 100 ml absolutem Tetrahydrofuran (THF) tropft man bei 0°C 25,3 g der Verbindung gemäß Beispiel (XXXII-1) und rührt noch 30 Minuten bei dieser Temperatur. Dann tropft man das nach A erhaltene Säurechlorid in 30 ml THF zu, entfernt die Kühlung und rührt noch 1 Stunde. Man setzt 300 ml MTBE und einige Tropfen Wasser zu, wäscht 2 mal mit je 300 ml 10 %iger wäßriger Ammoniumchloridlösung, trocknet und engt ein. Ausbeute 45 g (100 % der Theorie) als Öl.

15

5

10

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): $\delta$  = 1,5 - 2,0 (m, 10H, Cyclohexyl), 2,4 (s, 6H, 2 x Ar-CH<sub>3</sub>), 3,1 ; 3,3 (d, 2H, S-C<u>H<sub>2</sub></u>) 3,6; 3,7 (s, 2 x 3H, 2 x OCH<sub>3</sub>), 6,8-7,7 (m, 10H, Ar-H) ppm.

## 20 Beispiel X-1

70,0 g der Verbindung gemäß Beispiel (XXXVIII-1), 24,05 g Kaliumcarbonat und 74,4 g Methyliodid werden in 400 ml Aceton 16 Stunden unter Rückfluß gerührt. Man filtriert und engt ein. Der Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel Methylenchlorid/Petrolether 4/1). Ausbeute 20,5 g (41 % der Theorie) als Öl.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): $\delta$  = 1,3 - 1,8 (m, 10 H, Cyclohexyl), 2,2 (s, 6H, 2 x Ar-CH<sub>3</sub>), 2,95 (s, 2H, CH<sub>2</sub>CO), 3,55 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3,85 (s, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 7,3 - 7,65 (m, 6H, Ar-H) ppm.

10

5

#### Beispiel (XXXVIII-1)

$$\begin{array}{c|c} & CO_2H & CH_3 \\ \hline \\ CH_2-C-CH_2 & CH_3 \\ \hline \\ CH_3 & CH_3 \end{array}$$

15

Zu 100 ml LDA-Lösung (2 molar) und 200 ml THF wird bei -15°C eine Lösung von 51,9 g der Verbindung gemäß Beispiel (XXXII-1) in 80 ml THF getropft und anschließend 1 Stunde bei 0°C gerührt. Dann tropft man bei -15°C eine Lösung von 20,2 g der Verbindung

20

25

in 30 ml THF zu. Man rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur, gibt 300 ml Wasser und 80 g Ammoniumchlorid zu und säuert mit konzentriertem HCl an. Man extrahiert mit Ether und engt die Etherphase ein. Der Rückstand wird mit 200 g KOH und 660 ml Wasser zwei Tage unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit

konzentriertem HCl angesäuert und mit Ether extrahiert. Das nach dem Einengen verbleibende Rohprodukt, das als Öl vorlag, wird ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt. Ausbeute 70 g (100 % der Theorie).

#### 5 Beispiel (XI-1)

$$H_3C$$
 $O$ 
 $CH_3$ 
 $H_3C$ 
 $CH_3$ 
 $CI$ 

36 g der Verbindung gemäß Beispiel (XLII-1), 13,2 g Kaliumcarbonat und 40,8 g Methyliodid werden in 200 ml Aceton 16 Stunden unter Rückfluß gekocht. Man filtriert, engt ein und reinigt den Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Laufmittel Methylenchlorid/Petrolether 2/1). Ausbeute 12 g (52 % der Theorie), Öl.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): $\delta$  = 1,05 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2,2 (s, 6H, 2 x Ar-C<u>H</u><sub>3</sub>), 2,4; 2,7 (s, 2 x 2H, CO-C<u>H</u><sub>2</sub>), 3,6 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3,85 (s, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 7,3-7,65 (m, 6 H, Ar-H) ppm.

#### Beispiel (XI-2)

20

10

Analog zu Beispiel (XI-1) erhält man die oben gezeigte Verbindung, ebenfalls als Öl.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): $\delta$  = 1,1 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,75; 2,55 (t, 2 x 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2,2 (s, 6H, 2 x Ar-CH<sub>3</sub>), 3,6 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3,9 (s, 2H, ArCH<sub>2</sub>, 7,3-7,7 (m, 6H, Ar-H) ppm.

#### 5 Beispiel (XLII-1)

$$O = CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

Zu 50 ml LDA-Lösung (2 molar) in 100 ml THF wird bei -15°C eine Lösung von 27 g der Verbindung gemäß Beispiel (XXXII-1) in 30 ml THF getropft und 1 Stunde bei 0°C gerührt. Dann tropft man bei -15°C eine Lösung von 8,6 g der Verbindung

in 20 ml THF zu. Man rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur, dann werden 150 ml Wasser und 40 g Ammoniumchlorid zugegeben und mit konzentrierter HCl angesäuert. Man extrahiert mit Ether und engt die Etherphase ein. Der Rückstand wird mit 100 g KOH und 330 ml Wasser zwei Tage unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit konzentrierter HCl angesäuert und mit Ether extrahiert. Das nach dem Einengen verbleibende Rohprodukt (36 g) wird ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt.

#### Beispiel (LXII-2)

5 Analog zu Beispiel (LXII-1) wird die oben gezeigte Verbindung erhalten.

#### **Beispiel XXIV-1**

10

20

69 g Säure gemäß Beispiel XXVII-1 wird mit 55 ml Thionylchlorid auf 70°C erwärmt, bis die Gasentwicklung beendet ist.

Überschüssiges Thionylchlorid wird anschließend im Vakuum entfernt. Ausbeute 54,9 g (74 % der Theorie), Fp.: 102°C.

In Analogie zu Beispiel (XXIV-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung der Verbindungen (XXIV) erhält man folgende Verbindungen der Formel (XXIV)

$$V^2$$
 COCI (XXIV)

BspNr.	X	Z	VI	V2 .	Fp. °C
XXIV-2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Cl	Н	*
XXIV-3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-Cl	Н	*
XXIV-4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	Н	*
XXIV-5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub>	5-F	*
XXIV-6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	*
XXIV-7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	*
XXIV-8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-OCH <sub>3</sub>	Н	*
XXIV-9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	*
XXIV-10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-C1	4-Cl	*
XXIV-11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-Cl	3-Cl	*

<sup>\*</sup> Die Säurechloride wurden ohne weitere Reinigung zur Synthese von Verbindungen der Formel (II) verwendet.

## Beispiel (XXVII-1)

$$CI$$
 $CH_3$ 
 $CH_2$ 
 $CO_2H$ 
 $CH_3$ 

10

5

6 g der Verbindung gemäß Beispiel (XXXII-1), 1,2 g Lithiumhydroxid, 20 ml Ethanol, 100 ml Wasser und 100 ml THF werden über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das THF wird im Vakuum entfernt und die verbleibende wäßrige Lösung

mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert. Die wäßrige Phase wird mit konzentrierter HCl angesäuert und das ausgefallene Produkt abgesaugt. Ausbeute 5 g (96 % der Theorie), Fp. 205°C.

Analog zu Beispiel (XXVII-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung der Verbindungen (XXVII) erhält man folgende Verbindungen der Formel (XXIV)

$$V^2$$
 COOH (XXVII)

BspNr.	X	Z	V¹	V <sup>2</sup>	Fp. °C
XXVII-2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Cl	H	143
XXVII-3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-Cl	Н	129
XXVII-4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	Н	154
XXVII-5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub>	5-F	120
XXVII-6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	141
XXVII-7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	155
XXVII-8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-OCH <sub>3</sub>	Н	151
XXVII-9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	173
XXVII-10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-C1	4-Cl	166
XXVII-11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-Cl	3-C1	158

#### Beispiel (XXXII-1)

$$CI - CH_3 - CH_2 - CO_2CH_3$$
 
$$CH_3$$

30 g der Verbindung gemäß Beispiel (XLV-1) werden mit 19,8 g 88 %iger KOH in 1000 ml Methanol über Nacht unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit 20 ml konzentrieter Schwefelsäure versetzt und 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Der Feststoff wird abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Das Methanol im Filtrat wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet und eingeengt. Ausbeute 1 g (10 % der Theorie), Öl.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): $\delta$  = 2,38 (s, 6H, Ar-C<u>H</u><sub>3</sub>), 3,70 (s, 3H, OC<u>H</u><sub>3</sub>), 3,73 (s, 2H, C<u>H</u><sub>2</sub>), 7,23 (s, 2H Ar<u>H</u>), 7,36, 7,39 (AA', BB', 2H, Ar<u>H</u>), 7,48, 7,51 (AA', BB', 2H, Ar-H) ppm.

#### Beispiel (XXXII-2)

20

25

15

Zu 7,68 g 4-Brom-2,6-dimethylphenylessigsäuremethylester, in 85 ml Dimethoxyethan werden unter Argon 6,1 g 3-Chlorphenylboronsäure, 0,15 g Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid und 65 ml 1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung eingetragen und über Nacht unter Rückfluß gerührt. Man verdünnt mit Wasser und extrahiert mit Essigsäureethylester. Man wäscht die organische Phase

mit Ammoniumchloridlösung, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung, trocknet und engt ein. Ausbeute 4,3 g (36 % der Theorie), Fp.: 56°C.

In Analogie zu Beispiel (XXXII-1) und (XXXII-2) bzw. gemäß den allgemeinen

Angaben zur Herstellung der Verbindungen (XXXII) erhält man folgende

Verbindungen der Formel (XXXII)

$$V^2$$
  $CO_2R^8$  (XXXII)

BspNr.	X	Z	VI	V <sup>2</sup>	R <sup>8</sup>	Fp. °C
XXXII-2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Cl	Н	CH <sub>3</sub>	56
XXXII-3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-Cl	Н	CH <sub>3</sub>	Öl
XXXII-4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	137
XXXII-5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub>	5-F	CH <sub>3</sub>	Öl
XXXII-6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Öl
XXXII-7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Öl
XXXII-8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-OCH <sub>3</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	85
XXXII-9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Öl
XXXII-10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-Cl	4-C1	CH <sub>3</sub>	Öl
XXXII-11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-Cl	3-Cl	CH <sub>3</sub>	Öl

# Beispiel XLVI-1

$$CI$$
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

WO 99/43649 PCT/EP99/01029

- 197 -

5 g 4-Brom-2,6-dimethylanilin, 3,88 g 4-Chlorphenylboronsäure und 0,11 g Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid in 48,8 ml 1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und 65 ml Dimethoxyethan werden über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Man versetzt mit Wasser und extrahiert mit Essigsäureethylester. Die organische Phase wird mit Ammoniumchloridlösung, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet und eingeengt. Ausbeute 4 g (77 % der Theorie), Fp.: 96°C.

## Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)

$$CKE \xrightarrow{X} Y$$
 (I)

5 in welcher

10

20

- X für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylalkoxy oder Phenylalkylthio steht,
- Y für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht,
- 15 Z für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro oder Cyano steht,

#### CKE für eine der Gruppen

WO 99/43649 PCT/EP99/01029

- 199 -

$$A$$
 $B$ 
 $Q^1$ 
 $Q^2$ 
 $Q^3$ 
 $Q^4$ 
 $Q^6$ 
 $Q^6$ 
 $Q^6$ 
 $Q^8$ 
 $Q^8$ 

worin

5

10

15

20

Α für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls mindestens ein Ringatom durch ein Heteroatom ersetzt ist, jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl, Arylalkyl oder Hetaryl steht,

B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht, oder

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,

D für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eines oder mehrere Ringglieder durch Heteroatome ersetzt sind, Arylalkyl, Aryl, Hetarylalkyl oder Hetaryl steht oder

5.

A und D gemeinsam mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein (im Falle CKE = (4) weiteres) Heteroatom enthaltenden, im A,D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen, bzw.

10

A und Q<sup>1</sup> gemeinsam für jeweils gegebenenfalls durch jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Hydroxy, Alkoxy, Alkylthio, Cycloalkyl, Benzyloxy oder Aryl substituiertes Alkandiyl oder Alkendiyl stehen oder

15

Q1 für Wasserstoff oder Alkyl steht,

20

 ${\rm Q^2,\ Q^4,\ Q^5}$  und  ${\rm Q^6}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

Q<sup>3</sup> für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl (worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist) oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, oder

25

Q<sup>3</sup> und Q<sup>4</sup> gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,

WO 99/43649 PCT/EP99/01029

## G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

5

worin

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

10

- L für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

15

R1 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl, das durch mindestens ein Heteroatom unterbrochen sein kann, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hctaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht,

20

R<sup>2</sup> für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Cycloalkylthio und für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen Cyclus stehen.

15

5

10

# 2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, worin

20

X für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkenyloxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Benzyloxy oder Benzylthio steht,

25

## Y für einen der Reste

V<sup>1</sup> für Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl,

10

15

Phenyl- $C_1$ - $C_4$ -alkoxy, Phenylthio- $C_1$ - $C_4$ -alkyl oder Phenyl- $C_1$ - $C_4$ -alkylthio steht,

 $V^2$  und  $V^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkoxy stehen,

Z für Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano steht,

CKE für eine der Gruppen

10

A für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, Poly-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes C<sub>6</sub>- oder C<sub>10</sub>-Aryl, Hetaryl mit 5 bis 6 Ringatomen oder C<sub>6</sub>- oder C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl steht,

B für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl steht oder

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für gesättigtes C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder ungesättigtes C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl stehen, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach oder zweifach durch C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio, Halogen oder Phenyl substituiert sind oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl stehen, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Sauerstoff- und/oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl-, oder durch eine Alkylendioxyl- oder durch eine Alkylendithioyl-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis achtgliedrigen Ring bildet oder

20

15

25

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkenyl stehen, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy oder Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkandiyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkendiyl oder C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Alkandiendiyl stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

10

5

D für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, Poly-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylthio-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Hetaryl mit 5 oder 6 Ringatomen, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl oder Hetaryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl mit 5 oder 6 Ringatomen steht, oder

20

15

A und D gemeinsam für jeweils gegebenenfalls substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkandiyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkendiyl stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und wobei als Substituenten jeweils in Frage kommen:

25

Halogen, Hydroxy, Mercapto oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy, oder eine weitere C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkandiylgruppierung, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkendiylgruppierung oder eine Butadienylgruppierung, die gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert ist oder in der gegebenenfalls zwei benachbarte Substituenten mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen weiteren

10

15

gesättigten oder ungesättigten Cyclus mit 5 oder 6 Ringatomen bilden (im Fall der Verbindung der Formel (I-1) stehen A und D dann gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind beispielsweise für die weiter unten genannten Gruppen AD-1 bis AD-10), der Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann, oder worin gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen

enthalten ist, oder

A und Q<sup>1</sup> gemeinsam für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Halogen, Hydroxy, durch jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder durch jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder

10

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiertes Benzyloxy oder Phenyl substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkandiyl oder C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Alkendiyl stehen, welches außerdem gegebenenfalls eine der nachstehenden Gruppen

enthält oder durch eine  $C_1$ - $C_2$ -Alkandiylgruppe oder durch ein Sauerstoffatom überbrückt ist oder

- $Q^1$  für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl steht,
- $\rm Q^2,~Q^4,~Q^5$  und  $\rm Q^6$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $\rm C_1\text{-}C_4\text{-}$  Alkyl stehen,
- Q<sup>3</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>
  Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>
  C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>
  Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes

  Phenyl steht, oder

- Q<sup>3</sup> und Q<sup>4</sup> gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl stehen, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
- G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

in welchen

10

5

- E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

15

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R<sup>I</sup> für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, Poly-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder mehrere nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

 $R^3$ 

30

		für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkyl, C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkoxy, C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Halogenalkyl, C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Halogenalkoxy, C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkylthio oder C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,
5		für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy, $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl oder $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl,
10		für gegebenenfalls durch Halogen oder $C_1$ - $C_6$ -Alkyl substituiertes 5-oder 6-gliedriges Hetaryl,
		für gegebenenfalls durch Halogen oder $C_1$ - $C_6$ -Alkyl substituiertes Phenoxy- $C_1$ - $C_6$ -alkyl oder
15		für gegebenenfalls durch Halogen, Amino oder C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy-C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -alkyl steht,
20	R <sup>2</sup>	für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl, $C_1$ - $C_8$ -Alkoxy- $C_2$ - $C_8$ -alkyl, Poly- $C_1$ - $C_8$ -alkoxy- $C_2$ - $C_8$ -alkyl,
		für gegebenenfalls durch Halogen, C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkyl oder C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkoxy substituiertes C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> -Cycloalkyl oder
25		für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkyl, C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkoxy, C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Halogenalkyl oder C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl oder für

jeweils gegebenenfalls durch Halogen,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

5

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl)amino, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

10

und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy substituiertes Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituierten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

20

15

R13 für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, für gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist, oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy steht,

25

15

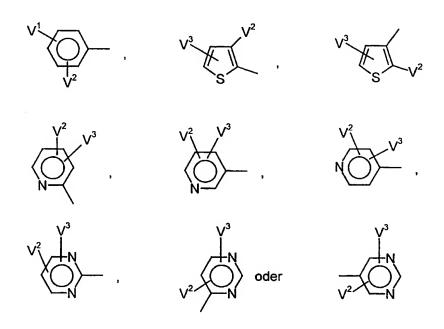
- R<sup>14</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl steht, oder
- R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> gemeinsam für C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Alkandiyl stehen,
- $R^{15}$  und  $R^{16}$  gleich oder verschieden sind und für  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl stehen, oder
  - R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> gemeinsam für einen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiylrest stehen, der gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl oder durch gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist,
  - R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl stehen, oder
  - R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für eine Carbonylgruppe oder für gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl stehen, in dem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und
- 25 R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylamino, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl)amino oder Di-(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-alkenyl)amino stehen.
  - 3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, worin

10

15

X für Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkenyloxy, Nitro oder Cyano steht,

## Y für einen der Reste



steht,

V<sup>1</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkoxy, Phenylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkylthio steht,

V<sup>2</sup> und V<sup>3</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy steht,

5 Z für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy steht,

CKE für eine der Gruppen

10

15

steht,

A für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-5), (I-7) und (I-8)) jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Imidazolyl, Triazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Thiazolyl, Thienyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl steht,

B für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl steht, oder

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für gesättigtes oder ungesättigtes C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl stehen, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Fluor, Chlor oder Phenyl substituiert ist oder

20

5

10

15

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C5-C6-Cycloalkyl stehen, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Sauerstoff- oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl- oder durch eine Alkylendioxyl- oder durch eine Alkylendithiol-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- oder sechsgliedrigen Ring bildet oder

30

25

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkenyl stehen, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden

D

sind, für jeweils gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkendiyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder Butadiendiyl stehen,

5

für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-1) und (I-4)) für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl, Furanyl, Imidazolyl, Pyridyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Pyrrolyl, Thienyl, Triazolyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl steht, oder

15

10

A und D gemeinsam für gegebenenfalls substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkandiyl stehen, in welchem eine Methylengruppe durch eine Carbonylgruppe, Sauerstoff oder Schwefel ersetzt sein kann, wobei als Substituenten Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy in Frage kommen oder

20

A und D (im Fall der Verbindungen der Formel (I-1)) gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-10 stehen:

25

oder

5

10

A und Q<sup>1</sup> gemeinsam für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Hydroxy, durch jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkendiyl stehen, oder

Q<sup>1</sup> für Wasserstoff steht,

5

10

15

20

- Q<sup>2</sup> für Wasserstoff steht,
- $Q^4$ ,  $Q^5$  und  $Q^6$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl stehen,
- Q<sup>3</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl oder gegebenenfalls durch Methyl oder Methoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder
  - Q<sup>3</sup> und Q<sup>4</sup> gemeinsam mit dem Kohlenstoff, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes gesättigtes C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl stehen, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
  - G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

in welchen

- E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
- 25 L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

#### M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

R<sup>1</sup> für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, Poly-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

10

5

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

15

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_3$ -Halogenalkyl oder  $C_1$ - $C_3$ -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl- $C_1$ - $C_4$ -alkyl,

20

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkyl oder

25

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Amino oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl substituiertes Pyridyloxy- $C_1$ - $C_3$ -alkyl oder Thiazolyloxy- $C_1$ - $C_3$ -alkyl steht,

 $R^2$  für jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes  $C_1\text{-}C_{16}\text{-}Alkyl,$   $C_2\text{-}C_{16}\text{-}Alkenyl,$   $C_1\text{-}C_6\text{-}Alkoxy\text{-}C_2\text{-}C_6\text{-}alkyl}$  oder Poly- $C_1\text{-}C_6\text{-}alkoxy\text{-}C_2\text{-}C_6\text{-}alkyl,}$ 

5

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy substituiertes  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl oder

10

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R<sup>3</sup> für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkoxy, Cyano oder

Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

15

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)amino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen, und

25

20

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Benzyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl

30

5

15

20

substituierten C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, worin

X für Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Nitro oder Cyano steht,

10 Y für einen der Reste

$$V^{1}$$
 $V^{2}$ 
 $V^{2}$ 
 $V^{3}$ 
 $V^{3}$ 
 $V^{3}$ 
 $V^{2}$ 
 $V^{3}$ 
 $V^{3}$ 
 $V^{3}$ 
 $V^{2}$ 
 $V^{3}$ 
 $V^{3$ 

steht,

- V¹ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitro, Cyano oder Phenyl steht,
- V<sup>2</sup> und V<sup>3</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy stehen,

Z für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Methoxy, Ethoxy oder n-Propoxy steht,

CKE für eine der Gruppen

10

15

5

A für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, gegebenenfalls durch Fluor, Methyl, Ethyl oder Methoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-5), (I-7) und (I-8)) für jeweils gegebenenfalls durch Fluor,

10

25

30

Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

- 5 B für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht, oder
  - A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für gesättigtes C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl stehen, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sek.-Butoxy, tert.-Butoxy, Fluor oder Chlor substituiert ist oder
- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl stehen, worin zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkendiyl, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder Butadiendiyl stehen,
  - D für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-1) und (I-4)) für jeweils gegebenenfalls durch Fluor. Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Thienyl oder Benzyl steht,

5

10

15

oder

A und D gemeinsam für gegebenenfalls substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiyl stehen, worin gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls durch Hydroxy, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy substituiert ist oder

A und D (im Fall der Verbindungen der Formel (I-1)) gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der folgenden Gruppen AD stehen:

AD-10

A und Q<sup>1</sup> gemeinsam für gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Fluor, Hydroxy, Methyl oder Methoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiyl oder Butendiyl stehen, oder

- Q1 für Wasserstoff steht,
- Q<sup>2</sup> für Wasserstoff steht,
- Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup> und Q<sup>6</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen,
  - Q<sup>3</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder
  - ${
    m Q}^3$  und  ${
    m Q}^4$  gemeinsam mit dem Kohlenstoff, an den sie gebunden sind, für gegebenenfalls durch Methyl oder Methoxy substituiertes gesättigtes  ${
    m C}_5{
    m -}{
    m C}_6{
    m -}{
    m Cycloalkyl}$  stehen, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
  - G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

in welchen

20

10

15

- E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
- 25 M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R<sup>1</sup> für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, Poly-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder iso-Propoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

10

5

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Phenyl,

15

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Benzyl,

20

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Furanyl, Thienyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl oder Pyrazolyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl oder

25

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl oder Ethyl substituiertes Pyridyloxy- $C_1$ - $C_2$ -alkyl oder Thiazolyloxy- $C_1$ - $C_2$ -alkyl steht,

R<sup>2</sup> für jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes  $C_1$ - $C_{14}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{14}$ -Alkenyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy- $C_2$ - $C_6$ -alkyl oder Poly- $C_1$ - $C_4$ -alkoxy- $C_2$ - $C_6$ -alkyl,

5

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Methoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl,

10

oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R<sup>3</sup> für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, tert.-Butyl, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

15

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Fluoralkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Fluoralkylthio oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen, und

20

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy substituiertes Benzyl, oder zusammen für einen C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

25

30

- Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch1, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 5 (A) Verbindungen der Formel (I-1-a)

in welcher

10 A, B, D, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

N-Acylaminosäureester der Formel (II)

$$A \xrightarrow{CO_2R^8} B$$

$$D \xrightarrow{N} X$$

$$O$$

$$Z$$

$$V$$
(II)

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und

20

R8 für Alkyl steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

### (B) Verbindungen der Formel (I-2-a)

in welcher

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

15

5

Carbonsäureester der Formel (III)

$$A CO_2R^8$$

$$X (III)$$

in welcher

20

A, B, X, Y, Z und R<sup>8</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

(C) Verbindungen der Formel (I-3-a)

5 in welcher

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

10

ß-Ketocarbonsäureester der Formel (IV)

$$A \rightarrow B$$
  $X \rightarrow (IV)$ 

in welcher

15

A, B, X, Y, Z und R<sup>8</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben und

W für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy steht,

20

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Säure intramolekular cyclisiert,

(D) Verbindungen der Formel (I-4-a)

in welcher

5 A, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

(α) Halogencarbonylketene der Formel (V)

10

in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben

15

und

Hal für Halogen steht,

20

oder

(B) Malonsäurederivate der Formel (VI)

$$\begin{array}{c|c}
 & O \\
 & II \\
 & C - OR^8 \\
 & X & C - OR^8
\end{array}$$
(VI)

in welcher

R<sup>8</sup>, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Hydrazinen der Formel (VII)

10

5

in welcher

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt,

#### (E) Verbindungen der Formel (I-5-a)

20

in welcher

A, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

erhält, wenn man

Carbonylverbindungen der Formel (VIII)

, 5

in welcher

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

oder deren Silylenolether der Formel (VIIIa)

in welcher

15

A, D und R<sup>8</sup> die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Ketensäurehalogeniden der Formel (V)

20

in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen steht,

25

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt,

#### (F) Verbindungen der Formel (I-6-a)

5

in welcher

A, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

10

erhält, wenn man Thioamide der Formel (IX)

in welcher

A die oben angegebene Bedeutung hat,

15

mit Ketensäurehalogeniden der Formel (V)

in welcher

20

Hal, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt,

#### (G) Verbindungen der Formel (I-7-a)

5 in welcher

A, B,Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, W, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

10 erhält, wenn man

#### Ketocarbonsäureester der Formel (X)

$$R^8O_2C$$
 $A$ 
 $B$ 
 $O$ 
 $X$ 
 $X$ 
 $Y$ 
 $X$ 

in welcher

20

A, B,  $Q^1$ ,  $Q^2$ , X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, und

R<sup>8</sup> für Alkyl steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular cyclisiert,

# (H) daß man Verbindungen der Formel (I-8-a)

$$Q^4$$
 $Q^3$ 
 $A$ 
 $B$ 
 $Q^5$ 
 $Q^6$ 
 $X$ 
 $Z$ 
 $Y$ 
 $(I-8-a)$ 

in welcher

5

A, B, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

erhält, wenn man

10

6-Aryl-5-keto-hexansäureester der Formel (XI)

$$R^8O_2C$$
 $Q^3$ 
 $Q^4$ 
 $Q^4$ 
 $Q$ 
 $Z$ 
 $Y$ 
 $(XI)$ 

in welcher

15

A, B,  $Q^3$ ,  $Q^4$ ,  $Q^5$ ,  $Q^6$ , X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben

und

20

R<sup>8</sup> für Alkyl steht,

5

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

(I) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-8-a), in welchen A, B, D, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formel (I-1'-a) bis (I-8'-a),

(I-5'-a): (I-6'-a):

$$A \longrightarrow O$$

in welchen

5

10

15

A, B, D, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, X und Z die oben angegebene Bedeutung haben und

Y' für Chlor, Brom oder Jod steht,

mit Boronsäuren der Formel (XII)

in welcher

Y die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Lösungsmittels, einer Base und eines Katalysators umsetzt und anschließend gegebenenfalls die so erhaltenen Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) jeweils

5

(Jα) mit Säurehalogeniden der Formel (XIII)

$$Hal \bigvee_{i=1}^{R^1} R^1$$
 (XIII)

in welcher

10

R1 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen steht

15

oder

(B) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (XIV)

$$R^{1}$$
-CO-O-CO- $R^{1}$  (XIV)

20

in welcher

R<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung hat,

25

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt, oder jeweils

(K) mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (XV)

$$R^2$$
-M-CO-Cl (XV)

in welcher

5

R<sup>2</sup> und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt, oder jeweils

10

(L) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (XVI)

$$CI \longrightarrow M-R^2$$
 (XVI)

in welcher

15

 $M \ und \ R^2 \ die \ oben \ angegebenen \ Bedeutungen \ haben,$ 

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt, oder jeweils

20

(M) mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XVII)

$$R^3$$
-SO<sub>2</sub>-Cl (XVII)

J

25

in welcher

R3 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt, oder jeweils

(N) mit Phosphorverbindungen der Formel (XVIII)

5

in welcher

L,  $\mathbb{R}^4$  und  $\mathbb{R}^5$  die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

10

Hal für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt, oder jeweils

15

(L) mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (XIX) oder (XX)

$$\text{Me}(\text{OR}^{10})_t \quad (\text{XIX}) \qquad \begin{array}{c} \text{R}^{10} & \text{R}^{11} \\ \text{N} & \text{R}^{12} \end{array} \quad (\text{XX})$$
 in welchen

20

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall,

t für die Zahl 1 oder 2 und

25

R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder jeweils

(Pα) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XXI)

5

$$R^{6}-N=C=L$$
 (XXI)

in welcher

10

R<sup>6</sup> und L die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt, oder jeweils

15

(ß) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XXII)

$$R^6$$
 CI (XXII)

in welcher

20

 $L, R^6 \text{ und } R^7 \text{ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,}$ 

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt.

25

6. Verbindungen der Formel (II)

$$\begin{array}{c|c}
A & CO_2R^8 \\
B & X \\
D & O \\
\end{array}$$
(II)

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

R<sup>8</sup> für Alkyl steht.

7. Verbindungen der Formel (XXIV)

10

5

in welcher

X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

15

Hal für Chlor oder Brom steht.

8. Verbindungen der Formel (XXV)

20

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

## 9. Verbindungen der Formel (XXIX)

5

$$Y \xrightarrow{X} D \qquad \bigcup_{\substack{i \\ N \\ B}} C \equiv N \qquad (XXIX)$$

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

10

## 10. Verbindungen der Formel (III)

in welcher

15

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

R<sup>8</sup> für Alkyl steht.

# 11. Verbindungen der Formel (XXVII)

$$Y \xrightarrow{X} CO_2H$$
 (XXVII)

in welcher

5

X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

#### 12. Verbindungen der Formel (XXXII)

$$Y - \underbrace{X}_{CO_2R^8}$$
 (XXXII)

10

in welcher

X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

15 R<sup>8</sup> für Alkyl steht.

#### 13. Verbindungen der Formel (XXVII-b)

$$(HO)_2B$$
  $CH_2$ - $CO_2H$   $(XXVII-b)$ 

20

in welcher

X und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

# 14. Verbindungen der Formel (IV)

$$\begin{array}{c|c}
 & S & CO \\
 & W & B & X \\
 & O & Z & Y
\end{array}$$
(IV)

5 in welcher

A, B, W, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

10 R<sup>8</sup> für Alkyl steht.

# 15. Verbindungen der Formel (V)

in welcher

X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht.

20

16. Verbindungen der Formel (XXXVII)

in welcher

5

X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

17. Verbindungen der Formel (VI)

$$Y \xrightarrow{X} CO_2R^8$$

$$CO_2R^8$$

$$(VI)$$

10

in welcher

X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

15 R<sup>8</sup> für Alkyl steht.

18. Verbindungen der Formel (X)

$$Q^1$$
 $Q^2$ 
 $Q^2$ 

PCT/EP99/01029

in welcher

A, B,  $Q^1$ ,  $Q^2$ , X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

5

R<sup>8</sup> für Alkyl steht.

### 19. Verbindungen der Formel (XXXVIII)

10

in welcher

 $X,\,Y,\,Z,\,A,\,B,\,Q^1$  und  $Q^2$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

15

#### 20. Verbindungen der Formel (XXXIX)

in welcher

20

A, B,  $D^1$ ,  $D^2$ , X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

R<sup>8</sup> und R<sup>8</sup>' für Alkyl stehen.

*e.* •

#### 21. Verbindungen der Formel (XI)

$$Q^3$$
 $Q^4$ 
 $Q^5$ 
 $Q^6$ 
 $Q^6$ 

5 in welcher

A, B, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, X, Yund Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

10 R<sup>8</sup> für Alkyl steht.

#### 22. Verbindungen der Formel (XLII)

in welcher

A, B, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

### 20 23. Verbindungen der Formel (XLIII)

5

20

25

$$Y \xrightarrow{CO_2R^{8'}} Q^6 \xrightarrow{Q^5} Q^4 \xrightarrow{Q^3} CO_2R^8 \qquad (XLIII)$$

in welcher

A, B, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup>, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

R<sup>8</sup> und R<sup>8</sup>' für Alkyl stehen.

- 24. Schädlingsbekämpfungsmittel und/oder Unkrautbekämpfungsmittel, gekenn24. zeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I)
  gemäß Anspruch 1.
- Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen im Pflanzenschutz, Haushaltsbereich, Hygienebereich und Vorratsschutz.
  - 26. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen im Pflanzenschutz, Haushaltsbereich, Hygienebereich und Vorratsschutz, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
  - 27. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und/oder Unkrautbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

### Arylphenylsubstituierte cyclische Ketoenole

#### Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue arylphenylsubstituierte cyclische Ketoenole der Formel (I)

$$CKE \xrightarrow{X} Y$$
 (I)

in welcher

- X für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylalkoxy oder Phenylalkylthio steht,
- Y für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht,
- Z für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro oder Cyano steht,

#### CKE für eine der Gruppen

A 
$$Q^1$$
  $Q^2$   $Q^3$   $Q^4$   $Q^5$   $Q^6$   $Q^6$   $Q^8$  steht,

worin

A, B, D, G und  $Q^1$  bis  $Q^6$  die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben,

mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide.

Inte onal Application No PCT/EP 99/01029

			101721 .	79/01029
IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C07D207/38 A01N43/90 A01N43/ A01N43/36 A01N43/38 A01N43/ A01N35/06 C07D491/10 C07D209 o International Patent Classification (IPC) or to both national classif	'86 A01N43/ 0/96 C07D401	16 A01	N43/10 N45/02 D307/94
	SEARCHED	Reality and it o	<del></del>	
	ocumentation searched (classification system followed by classifica-	tion symbols)		
IPC 6	CO7D CO7C A01N CO7F			
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are incl	aded in the field:	s searched
Electronic o	data base consulted during the international search (name of data t	pase and, where practical	, search terms u	S <b>e</b> Q)
	IENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	relevent passages		Relevant to claim No.
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	elevant passages		Helevant to claim No.
Α	US 5 719 310 A (ERDELEN CHRISTO	PH ET AL)		1,7,10,
••	17 February 1998			24-27
	see abstract; claims	10.7		
	see column 127 - column 128; tal	ore /		
Α	DE 196 49 665 A (BAYER AG) 9 Oct	1,6-12,		
				14,15,
	see abstract; claims			24-27
	see page 62 - page 81			
		1005		1.6.0
A	DE 44 31 730 A (BAYER AG) 10 Aug	Just 1995		1,6-9, 11,12,
				24-27
	see abstract; claims			
	see page 106 - page 109			
		-/		
X Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family	members are lis	ited in annex.
° Special c	categories of cited documents :	"T" later document put	olished after the	international filing date
	nent defining the general state of the art which is not	or priority date ar	d not in conflict	with the application but ir theory underlying the
	idered to be of particular relevance r document but published on or after the international	invention "X" document of partic	ular relevance: t	he claimed invention
filing "L" docum	date nent which may throw doubts on priority claim(s) or	cannot be consid	ered novel or ca	nnot be considered to e document is taken alone
	h is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified)	"Y" document of partic cannot be consid		he claimed invention n inventive step when the
	nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or r r means	ments, such com		r more other such docu- ovious to a person skilled
	nent published prior to the international filling date but than the priority date claimed	in the art. "&" document membe	r of the same pa	tent family
Date of the	e actual completion of the international search	Date of mailing of	the internationa	l search report
i	23 June 1999	01/07/	1999	
Name and	I mailing address of the ISA	Authorized officer		
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk			
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Paisdo	^, B	

Inte ional Application No PCT/EP 99/01029

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C070307/60 C070 C07D493/10 C07D333/50 C07D311/74 C07D405/04 C07C49/733 C07C49/747 C07C49/88 C07C69/24 C07F5/02 //(CO7D491/10,311:00,221:00),(CO7D493/10,311:00,307:00) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included. In the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category ' Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. DE 195 43 864 A (BAYER AG) 14 August 1996 Α 1,6-12,14-17, 24 - 27see abstract; claims see page 61 - page 73 EP 0 442 077 A (BAYER AG) 21 August 1991 Α 1,6-8,24-27 cited in the application see abstract; claims see page 14 - page 15 WO 96 20196 A (BAYER AG ; FISCHER REINER 1,7,10. Α 24-27 (DE); BRETSCHNEIDER THOMAS (DE); BECK GUN) 4 July 1996 cited in the application see abstract; claims see page 57 - page 67 -/--Further documents are listed in the continuation of box C. X Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 23 June 1999 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office; P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV RIJswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Paisdor, B Fax: (+31-70) 340-3016

Inter onal Application No
PCT/EP 99/01029

		PCI/EP 99/01029
C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 521 334 A (BAYER AG) 7 January 1993 cited in the application see abstract; claims see page 50 - page 51	1,6-8, 24-27
A	WO 97 14667 A (BAYER AG ;FISCHER REINER (DE); RUTHER MICHAEL (DE); GRAFF ALAN (DE) 24 April 1997 cited in the application see abstract; claims 1,6-12	1,18-20, 24-27
A	US 4 613 617 A (SOUSA ANTHONY A) 23 September 1986 cited in the application see abstract; claims see column 5 - column 6	1,21-27

. 1

information on patent family members

Inter onal Application No PCT/EP 99/01029

Patent document cited in search report		Publication date	F	Patent family member(s)	Publication date
US 5719310	A	17-02-1998	DE	4337853 A	23-03-1995
			AU	7159994 A	30-03-1995
			BR	9403768 A	16-05-1995
			CN	1103642 A	14-06-1995
			DE	59407726 D	11-03-1999
			EP	0647637 A	12-04-1995
			ES	2127859 T	01-05-1999
			JP	7179450 A	18-07-1995
			ÜS	5610122 A	11-03-1997
			ZA	9407183 A	11-05-1995
DE 19649665	Α	09-10-1997	AU	2290097 A	22-10-1997
			WO	9736868 A	09-10-1997
			EP	0891330 A	20-01-1999
DE 4431730	Α	10-08-1995	AU	1157095 A	17-08-1995
	• •		BR	9500475 A	27-02-1996
			CA	2141923 A	10-08-1995
			CN	1110680 A	25-10-1995
			DE	59501802 D	14-05-1998
			EP	0668267 A	23-08-1995
			ES	2114238 T	16-05-1998
			JP	7252222 A	03-10-1995
			US	5622917 A	22-04-1997
			US ZA	5847211 A 9501006 A	08-12-1998 11-10-1995
DE 19543864	 А		 AU	471E006 A	04-00-1006
AC 12042004	^	14 00-1330	BR	4715896 A 9606956 A	04-09-1996 28-10-1997
			CN	1173866 A	
					18-02-1998
			MO	9625395 A	22-08-1996
			EP	0809629 A	03-12-1997
			HU	9800031 A	28-05-1998
			JP ZA	11500114 T 9601107 A	06-01-1999 28-08-1996
EP 0442077	Α	21-08-1991	DE	4004496 A	22-08-1991
LI V442V//	^	71 00-1331	DE	59009858 D	14-12-1995
			JP	4211056 A	03-08-1992
WO 9620196	Α	04-07-1996	DE	19540736 A	27-06-1996
			AU	4342096 A	19-07-1996
			BR	9510256 A	04-11-1997
			CA	2208375 A	04-07-1996
			CN	1175257 A	04-03-1996
		•	EP	0799228 A	08-10-1997
			HU	77880 A	28-09-1998
			JP	10511366 T	04-11-1998
			PL	322741 A	16-02-1998
			US	5830825 A	03-11-1998
			ZA	9510888 A	24-06-1996
EP 0521334		07-01-1993	DE	4121365 A	14-01-1993
	••	0. 01 1990	CA	2072280 A	29-12-1992
			DE	59209490 D	15-10-1998
			ES	2120424 T	01-11-1998
			JP	5221971 A	31-08-1993
			MX	9203644 A	01-11-1993

information on patent family members

Inter anal Application No PCT/EP 99/01029

Patent document cited in search report	t	Publication date		Patent family member(s)		Publication date	
EP 0521334	A	<u> </u>	US US	5589469 5616536		31-12-1996 01-04-1997	
WO 9714667	A	24-04-1997	DE AU EP PL	19538218 7283796 0854852 326224	A A	17-04-1997 07-05-1997 29-07-1998 31-08-1998	
US 4613617	Α	23-09-1986	NONE				

Inte onales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01029

				33/010	
	TZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C 07D207/38 A01N43/90 A01N43/4 A01N43/36 A01N43/38 A01N43/8 A01N35/06 C07D491/10 C07D209/ ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	96 C07D401	'16 A	01N43/ 01N45/ 07D307/	02
	RCHIERTE GEBIETE				
Recherchiert IPK 6	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol CO7D CO7C AO1N CO7F	e)			
Recherchiert	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die rec	cherchierten C	debiete fallen	
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ame der Datenbank u	nd evti, verwe	ndete Sucho	egriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht komm	ienden Teile		Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 719 310 A (ERDELEN CHRISTOPH 17. Februar 1998 siehe Zusammenfassung; Ansprüche siehe Spalte 127 - Spalte 128; Ta				1,7,10, 24-27
A	DE 196 49 665 A (BAYER AG) 9. Okt		1,6-12, 14,15, 24-27		
	siehe Zusammenfassung; Ansprüche siehe Seite 62 - Seite 81 				
A	DE 44 31 730 A (BAYER AG) 10. Aug	ust 1995			1,6-9, 11,12, 24-27
	siehe Zusammenfassung; Ansprüche siehe Seite 106 - Seite 109				
	_	-/			
	G.				
	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu lehmen	X Siehe Anhan	g Patentfamili	e	
"A" Veröffe aber n "E" älteres	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : intlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen idedatum veröffentlicht worden ist	oder dem Prioritä Anmeldung nicht Erfindung zugrun Theorie angegeb	tsdatum veröl kollidiert, son deliegenden f en ist	fentlicht word dern nur zum Prinzips oder	nationalen Anmeldedatum Ien ist und mit der Verständnis des der der ihr zugrundeliegenden die beanspruchte Erlindung
scheir ander soll oc ausge "O" Veröffe eine E	ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie sführt) sontlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, senutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht intlichung, die vor dem internationalen Anmeidedatum, aber nach	kann allein aufgrung erfinderischer Tät "Y" Veröffentlichung vickann nicht als auf werden, wenn die Veröffentlichunge diese Verbindung	and dieser Verigkeit beruher on besondere I erfinderische Veröffentlich en dieser Kate I für einen Fac	röffentlichung nd betrachtet er Bedeutung; er Tätigkeit be ung mit einer gorie in Verb chmann nahe	nicht als neu oder auf werden die beanspruchte Erfindung ruhend betrachtet oder mehreren anderen Indung gebracht wird und liegend ist
dem b	peanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"&" Veröffentlichung,			
	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum d		alen Hechero	arenderich(S
	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter		<del></del>	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Paisdo	r, B		

Inte onales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01029

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C07D307/60 C07D493/10 C07D333/50 C07D311/74 C07D405/04 C07C69/24 C07F5/02 C07C49/88 C07C49/733 C07C49/747 //(CO7D491/10,311:00,221:00),(CO7D493/10,311:00,307:00) Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. A DE 195 43 864 A (BAYER AG) 14. August 1996 1,6-12,14-17, 24-27 siehe Zusammenfassung; Ansprüche siehe Seite 61 - Seite 73 EP 0 442 077 A (BAYER AG) 21. August 1991 1,6-8,Α 24-27 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Ansprüche siehe Seite 14 - Seite 15 WO 96 20196 A (BAYER AG ; FISCHER REINER 1,7,10, A 24-27 (DE): BRETSCHNEIDER THOMAS (DE); BECK GUN) 4. Juli 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Ansprüche siehe Seite 57 - Seite 67 -/--Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Siehe Anhang Patentfamilie X T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundeligenden Prinzips oder der ihr zugrundeligenden Theorie angegeben ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prloritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 23. Juni 1999 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Paisdor, B Fax: (+31-70) 340-3016

Inte onales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01029

		PCI/EP 99	9/01029
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	enden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 521 334 A (BAYER AG) 7. Januar 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Ansprüche siehe Seite 50 - Seite 51		1,6-8, 24-27
<b>1</b>	WO 97 14667 A (BAYER AG ;FISCHER REINER (DE); RUTHER MICHAEL (DE); GRAFF ALAN (DE) 24. April 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Ansprüche 1,6-12		1,18-20, 24-27
A	US 4 613 617 A (SOUSA ANTHONY A) 23. September 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Ansprüche siehe Spalte 5 - Spalte 6		1,21-27

Angaben zu Veröffentlichurgen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte males Aktenzeichen
PCT/EP 99/01029

						101721	99/01029
	erchenbericht Patentdokumer	nt \	Datum der /eröffentlichung		tglied(er) de atentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 57	19310	A·	17-02-1998	DE AU BR CN DE EP ES JP US ZA	43378 71599 94037 11036 594077 06476 21278 71794 56101 94071	94 A 68 A 42 A 26 D 37 A 59 T 50 A 22 A	23-03-1995 30-03-1995 16-05-1995 14-06-1995 11-03-1999 12-04-1995 01-05-1999 18-07-1995 11-03-1997
DE 19	9649665	Α	09-10-1997	AU WO EP	22900 97368 08913	68 A	22-10-1997 09-10-1997 20-01-1999
DE 44	131730	A	10-08-1995	AU BR CA CN DE EP ES JP US US	11570 95004 21419 11106 595018 06682 21142 72522 56229 58472 95010	75 A 923 A 980 A 902 D 967 A 938 T 922 A 917 A	17-08-1995 27-02-1996 10-08-1995 25-10-1995 14-05-1998 23-08-1995 16-05-1998 03-10-1995 22-04-1997 08-12-1998 11-10-1995
DE 19	9543864	A	14-08-1996	AU BR CN WO EP HU JP ZA	96253 08096 98000 115003	956 A 866 A 895 A 529 A 931 A	04-09-1996 28-10-1997 18-02-1998 22-08-1996 03-12-1997 28-05-1998 06-01-1999 28-08-1996
EP 04	442077	Α	21-08-1991	DE DE JP	590098	196 A 358 D 056 A	22-08-1991 14-12-1995 03-08-1992
WO 96	620196	Α	04-07-1996	DE AU BR CA CN EP HU JP PL US ZA	95102 22083 11752 07992 773 105113 3222 58308	096 A 256 A 375 A 257 A 228 A 880 A	27-06-1996 19-07-1996 04-11-1997 04-07-1996 04-03-1996 08-10-1997 28-09-1998 04-11-1998 16-02-1998 03-11-1998 24-06-1996
	521334	A	07-01-1993	DE CA DE ES JP MX	2072 59209 2120 5221	365 A 280 A 490 D 424 T 971 A 644 A	14-01-1993 29-12-1992 15-10-1998 01-11-1998 31-08-1993 01-11-1993

Angaben zu Veröffentlichur-gen, die zur selben Patentiamilie gehören

Inte pales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01029

Im Recherchenberich angeführtes Patentdoku		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
EP 0521334	Α		US US	5589469 A 5616536 A	31-12-1996 01-04-1997	
WO 9714667	A	24-04-1997	DE AU EP PL	19538218 A 7283796 A 0854852 A 326224 A	17-04-1997 07-05-1997 29-07-1998 31-08-1998	
US 4613617	Α	23-09-1986	KEIN	VE		

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)